

SÉRIE A, N° 379.

N° D'ORDRE

1049.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Marcel GUICHARD,

Préparateur de Chimie à la Faculté des Sciences de Paris.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES OXYDES, LES SULFURES ET LES
IODURES DE MOLYBDÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 ^{juin} 1900, devant la Commission d'Examen.

MM. DITTE, *Président.*

PELLAT, } *Examineurs.*
MOISSAN, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1900

A, n° 379.

ORDRE

049.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Marcel GUICHARD.

Préparateur de Chimie à la Faculté des Sciences de Paris.

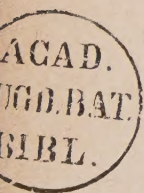
1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES OXYDES, LES SULFURES ET LES
IODURES DE MOLYBDÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le ²²/_{juin} 1900, devant la Commission d'Examen.

MM. DITTE, *Président.*

PELLAT, }
MOISSAN, } *Examineurs.*



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1900

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur...	Géométrie supér.
Professeurs honoraires	HERMITE.	
	L. TROOST.	
	DE LACAZE-DUTHIERS.	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathéma- tique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre supér.
	POINCARÉ.....	Astronomie mathé- matique et Méca- nique céleste.
Professeurs.....	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie phys.
	KOENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie phys.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	PELLAT.....	Physique.
	HALLER.....	Chimie organique.
	MOISSAN.....	Chimie.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astro- nomie.
	RIBAN.....	Chimie analytique.
	RAFFY.....	Analyse et Mécan.
Professeurs adjoints..	LEDUC.....	Physique.
	MATRUHOT.....	Botanique.
	HAUG.....	Géologie.
	HADAMARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	P. JANET.....	Physique (enseigne- ment P. C. N.).
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

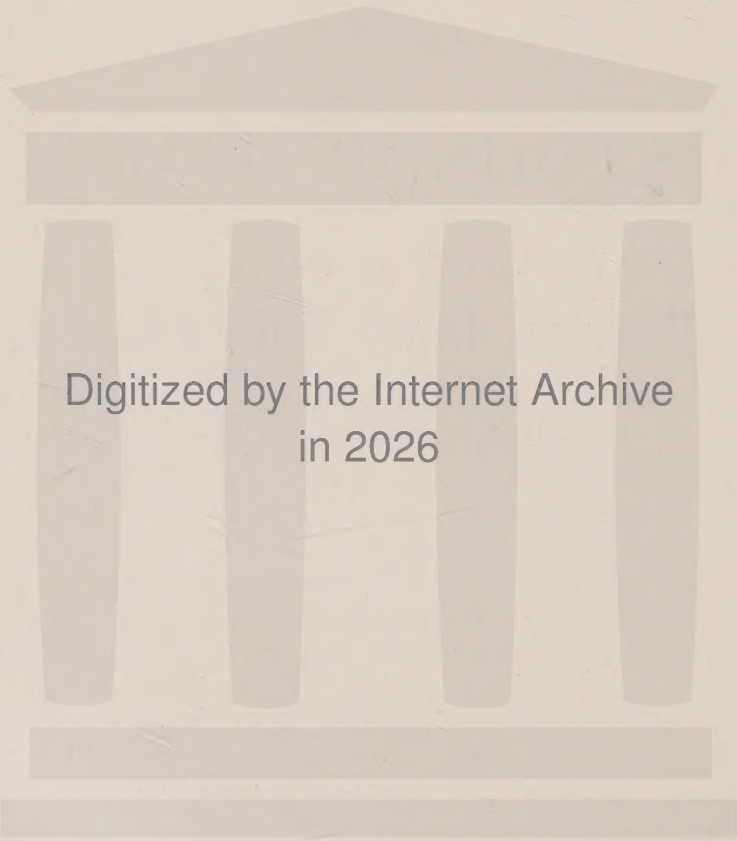
A

MONSIEUR HENRI MOISSAN,

MEMBRE DE L'INSTITUT,
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES.

Témoignage de profonde reconnaissance.

MARCEL GUICHARD.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR

LES OXYDES, LES SULFURES

ET

LES IODURES DE MOLYBDÈNE.

INTRODUCTION.

Le molybdène, longtemps ignoré parce que son minéral, la molybdénite, se dissimulait sous les apparences du graphite, fut découvert par Scheele en 1778, isolé par Hjelm, puis étudié par Berzélius.

Bientôt, plusieurs particularités attirèrent l'attention sur ce métal : le grand nombre des combinaisons qu'il forme avec les différents éléments, la variété des colorations que présentent ses sels ; la complexité des combinaisons que donne son principal oxyde, l'acide molybdique, avec les bases, molybdates, phosphomolybdates, fluomolybdates, etc. De nombreux Mémoires furent publiés sur le molybdène, signés des plus grands noms, Berzélius, Berlin, Blomstrand, Debray, Delafontaine.

Il est cependant à noter que le plus grand nombre des recherches précédentes ont porté sur les composés les plus complexes, alors que le métal lui-même et ses combinai-

sous binaires présentaient encore bien des points obscurs.

Les travaux de M. Moissan ont ramené l'activité des chimistes vers les éléments et leurs dérivés immédiats. Les découvertes brillantes qu'il a publiées depuis quelques années ont montré combien était féconde cette méthode de travail.

Nous efforçant de suivre cet exemple, usant de toutes les ressources qu'il a bien voulu mettre à notre disposition en nous accueillant avec la plus grande bienveillance dans son laboratoire, guidé et encouragé par ses conseils, nous avons réussi à accroître nos connaissances sur le molybdène du petit nombre de faits nouveaux que renferme ce mémoire.

Nous adressons à notre maître, M. Henri Moissan, l'hommage de notre profonde gratitude.

Ce travail est divisé en trois Parties :

- 1° Oxydes de molybdène;
- 2° Sulfures de molybdène;
- 3° Iodures de molybdène.

PREMIÈRE PARTIE.

OXYDES DE MOLYBDÈNE.

Généralités. — Peu de métaux ont un plus grand nombre d'oxydes que le molybdène. Le molybdène possède en effet *quatre oxydes hydratés* susceptibles de donner des sels; deux d'entre eux sont acides, deux autres basiques; d'autre part, la combinaison de deux de ces oxydes donne naissance au molybdate de molybdène soluble ou oxyde bleu.

La composition de l'acide permolybdique, de l'acide molybdique, du bioxyde de molybdène, et du sesquioxyde,

à l'état hydraté, est bien définie. Au contraire, celle de l'oxyde bleu demandait à être vérifiée.

Pour les *oxydes anhydres*, l'incertitude est bien plus grande. Ceux-ci peuvent être obtenus, soit par voie sèche, soit par déshydratation de leurs hydrates. Deux oxydes anhydres sont bien connus : le trioxyde ou anhydride molybdique, et le bioxyde; mais entre ces deux composés viennent se placer plusieurs oxydes salins, combinaisons de bioxyde et de trioxyde, dont l'identité ne nous paraît pas suffisamment établie.

En ce qui concerne la déshydratation des oxydes hydratés, nos connaissances sont incomplètes : on sait que l'acide permolybdique perd de l'oxygène en même temps que de l'eau; mais pour les autres : oxyde bleu, sesquioxyde, on a admis, sans vérification suffisante, qu'ils se déshydrataient sans s'altérer; nous aurons à examiner ce point.

Nous donnons ici un Tableau d'ensemble des oxydes de molybdène tel qu'il résulte des derniers mémoires publiés sur ce sujet.

Oxydes hydratés.

Acide permolybdique.....	$\text{Mo}^2\text{O}^7, 5\text{H}^2\text{O}$ (Péchar)
Acide molybdique.....	$\text{MoO}^3, n\text{H}^2\text{O}$
Oxyde bleu.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{MoO}^2, 4\text{MoO}^3, x\text{H}^2\text{O} \text{ (Berzélius)} \\ \text{MoO}^2, 2\text{MoO}^3, x\text{H}^2\text{O} \text{ (Muthmann)} \\ \text{MoO}^2\text{MoO}^3, 3\text{H}^2\text{O} \text{ (Rammelsberg)} \end{array} \right.$
Bioxyde.....	$\text{MoO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$ (Bucholz)
Sesquioxyde.....	$\text{Mo}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$ (Berzélius-Blomstrand)

Oxydes anhydres.

Anhydride molybdique ou trioxyde.	MoO^3 (Scheele)
Oxyde formé par action du trioxyde sur le molybdate d'ammoniaque.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{MoO}^2, 2\text{MoO}^3 \text{ (Berlin)} \\ 3\text{MoO}^2, 2\text{MoO}^3 \text{ (Muthmann)} \end{array} \right.$
Oxyde formé par électrolyse du trioxyde fondu.....	$\text{MoO}^2, 2\text{MoO}^3$ (Buff)
Oxyde formé par déshydratation de l'oxyde bleu.....	MoO^2MoO^3 (Rammelsberg)
Bioxyde anhydre.....	MoO^2 (Bucholz)
Sesquioxyde anhydre.....	Mo^2O^3 (Blomstrand) (Svanberg et Struve)

Espérant qu'il était possible de préciser, de simplifier la chimie des oxydes de molybdène, nous avons examiné toutes les méthodes de préparation des oxydes sur lesquels il pouvait y avoir quelque doute.

Nos recherches ont donc porté sur :

- 1° La réduction du trioxyde dans l'hydrogène et l'oxydation du métal par la vapeur d'eau ;
- 2° L'action du trioxyde sur le molybdate d'ammoniaque ;
- 3° L'électrolyse du trioxyde fondu ;
- 4° L'oxyde bleu ;
- 5° La déshydratation du sesquioxyde hydraté.

CHAPITRE I.

RÉDUCTION DE L'ANHYDRIDE MOLYBDIQUE PAR L'HYDROGÈNE.

L'action de l'hydrogène sur l'anhydride molybdique a été étudiée par différents auteurs.

En 1848, Svanberg et Struve ⁽¹⁾ établissent que l'on obtient le bioxyde MoO_2 en chauffant l'anhydride molybdique MoO_3 dans un courant d'hydrogène à l'aide d'une lampe à alcool. En opérant à la plus haute température que peut produire une lampe à double courant d'air, ils obtiennent le sesquioxyde gris Mo_2O_3 , mais pas de métal.

En 1866, Rammelsberg ⁽²⁾ arrive, dans les mêmes conditions, au bioxyde MoO_2 , mais jamais au sesquioxyde : « C'est par hasard, dit-il, que Svanberg et Struve ont trouvé que l'anhydride molybdique longtemps réduit dans l'hydrogène perd la moitié de son oxygène, et le résidu gris n'était pas homogène. » Rammelsberg ajoute, sans donner de résultats d'analyse, que le premier terme de la réduction de l'oxyde MoO_3 par l'hydrogène est un molybdate molybdique de formule MoO_2MoO_3 ou Mo_2O_5 .

⁽¹⁾ *Journ. für prakt. Chem.*, t. XLIV, p. 257; 1848.

⁽²⁾ *Journ. für prakt. Chem.*, t. XC VII, p. 174; 1866.

En 1885, Muthmann ⁽¹⁾ constate que la réduction au rouge donne successivement l'oxyde Mo^5O^{12} violet, après un quart d'heure, puis l'oxyde MoO^2 brun, enfin le métal. En 1892, MM. Sabatier et Senderens ⁽²⁾, dans le but d'étudier l'action de l'oxyde azotique sur le sesquioxyde de molybdène préparent celui-ci par réduction au rouge sombre de l'anhydride molybdique par l'hydrogène.

En présence de ces contradictions, et dans le but de déterminer quels sont, parmi les oxydes Mo^2O^5 , Mo^5O^{12} , MoO^2 , Mo^2O^3 , ceux que l'on obtient par l'action de l'hydrogène sur l'oxyde MoO^3 , nous avons repris méthodiquement cette étude.

M. Moissan ⁽³⁾, dans ses recherches sur les oxydes de la famille du fer, a montré que dans la réduction des oxydes métalliques par l'hydrogène sec, trois facteurs importants interviennent : la vitesse du courant gazeux, la température et le temps.

En général, un oxyde supérieur, avant d'arriver au dernier terme de la réduction qui peut être le métal, se transforme successivement en plusieurs oxydes intermédiaires. Il y a pour chaque oxyde une température limite au-dessous de laquelle il n'est pas réduit. Au-dessus de cette température, la réduction s'effectue d'abord lentement et sa rapidité augmente si l'on élève la température. Elle s'arrête à un oxyde inférieur qui lui-même n'est réduit qu'à une température plus élevée. De sorte qu'il est généralement possible d'obtenir les différents oxydes anhydres compris entre le degré le plus élevé d'oxygénation et le métal, en opérant successivement à des températures différentes, mais chacune de ces températures restant constante pendant la durée d'une expérience.

(1) *Liebig's Ann.*, t. CCXXXVIII, p. 108; 1887.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. VII, p. 503; 1892.

(3) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. XXI, p. 149; 1880.

C'est ainsi que M. Moissan, en réduisant méthodiquement le sesquioxyde de fer, a obtenu successivement l'oxyde magnétique, puis le protoxyde, enfin le métal (¹).

De même, le bioxyde de manganèse a donné d'abord l'oxyde Mn^2O^3 , puis l'oxyde Mn^3O^4 , enfin le protoxyde.

Pour étudier la réduction de l'anhydride molybdique, nous avons employé le dispositif suivant :

L'hydrogène, lavé à l'acide chromique, séché sur la potasse, parcourait un tube de cuivre rempli de tournure de cuivre et porté au rouge sur une longueur de 0^m, 70; il était de nouveau séché sur la potasse, puis passait dans un petit tube en U renfermant l'oxyde à réduire.

Le tube en U était lui-même placé dans un bain d'étain maintenu en fusion par un fourneau à gaz. En réglant convenablement l'arrivée du gaz, on pouvait maintenir la température constante pendant plusieurs heures, température vérifiée à chaque instant à l'aide d'une pince thermoélectrique dont la soudure était placée dans un tube à essai au voisinage du tube en U.

Pour d'autres expériences, en particulier pour celles qui exigent une température supérieure à 500°, l'hydrogène purifié traversait un tube de verre posé sur une couche épaisse d'amiante, dans une gouttière de fer; le tout pouvant être chauffé sur une grille à analyse. Une nacelle contenant l'oxyde à réduire était introduite dans le tube, et la température vérifiée à chaque instant à l'aide d'une pince thermoélectrique dont la soudure était placée au contact même de la nacelle.

Ces dispositifs nous permettaient de maintenir un certain poids d'anhydride molybdique à une température connue constante pendant longtemps.

Voici maintenant les résultats que nous avons obtenus :
Lorsqu'on porte l'anhydride molybdique dans un cou-

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXI, p. 149; 1880.

rant d'hydrogène à des températures lentement croissantes et qu'on observe ses changements d'aspect successifs, on remarque qu'il prend d'abord une teinte jaune, mais cette coloration disparaît par refroidissement; il devient ensuite gris légèrement bleuté, et ce gris se fonce de plus en plus et passe peu à peu au brun violacé. Enfin, lorsqu'on arrive au rouge, il est entièrement gris métallique.

Nous avons effectué une série de réductions à températures constantes sur des poids d'oxyde variant de $0^{\text{gr}}, 200$ à $0^{\text{gr}}, 500$. Avec ces faibles quantités, et étant donnée la vitesse du courant, l'oxyde se trouvait toujours en présence d'un excès d'hydrogène sec.

Dans un premier essai, l'anhydride molybdique a perdu, après une heure trente minutes à 300° , $0,08$ pour 100 de son poids, en devenant gris bleu très clair; dans un autre essai, après deux heures quinze minutes à 350° , il a perdu $0,1$ pour 100 de son poids en devenant également gris bleu clair.

Ce premier changement de teinte de l'anhydride molybdique correspond à des variations de poids presque insensibles, il accuse néanmoins le commencement de la réduction et, si l'on fait des essais à des températures un peu plus élevées, la couleur grise devient plus foncée, et les pertes de poids un peu plus sensibles : ainsi, à 400° , en une heure, nous avons mesuré une perte de poids de $0^{\text{gr}}, 62$ pour 100 . Après vingt heures à cette même température, l'oxyde perd encore de l'oxygène.

Il faut atteindre 470° environ pour que la réduction soit assez rapide. A cette température, en même temps que la couleur passe du gris clair au brun violacé, on observe, d'heure en heure, une perte à peu près régulière en oxygène, puis, après sept heures, le poids devient subitement constant; la perte de poids est alors de 11 pour 100 . La transformation de MoO^3 en MoO^2 exige $11,1$ pour 100 .

Ainsi, la réduction de l'oxyde MoO^3 par l'hydrogène au-dessous de 470° est continue, elle conduit directement à

l'oxyde MoO^2 sans s'arrêter à des oxydes tels que MoO^2 , MoO^3 ou Mo^2O^5 ; $3\text{MoO}^2 \rightarrow 2\text{MoO}^3$ ou Mo^5O^{12} ; ces oxydes ne se forment pas dans cette réduction, et tout oxyde ayant perdu au-dessous de 470° moins de 11 pour 100 de son poids est un mélange de MoO^2 et MoO^3 . Ce mélange est toujours facilement déblanchable par l'ammoniaque diluée froide qui dissout l'oxyde MoO^3 et laisse l'oxyde MoO^2 brun.

En faisant d'autres essais au-dessus de 470° nous avons pu établir que le bioxyde MoO^2 est directement transformé en métal, sans jamais donner d'autre oxyde défini tel que Mo^2O^3 . Le bioxyde commence à perdre de l'oxygène au voisinage de 500° ; mais la réduction, à cette température, est extrêmement lente. En trois heures trente minutes nous n'avons pu constater qu'une perte de poids de 0,16 pour 100. A 550° , la réduction est très nette. En une heure, l'oxyde brun MoO^2 est devenu gris métallique par places, avec une perte de poids de 2,4 pour 100.

Au-dessus de 550° , c'est-à-dire près du rouge naissant, l'oxyde prend plus rapidement l'aspect gris métallique. En trois heures quarante-cinq minutes, on a atteint une perte de poids de 18,8 pour 100; la transformation de MoO^2 en Mo^2O^3 exige seulement 6,2 pour 100.

Enfin, en opérant vers 600° , la réduction étant un peu plus rapide, en quelques heures on arrive au métal.

Ainsi, dans une expérience, en trois heures trente minutes, 0^{gr},2943 d'oxyde MoO^3 ont donné 0^{gr},1965 de métal, et ce poids n'a plus varié en une heure; dans une autre, 0^{gr},2572 d'oxyde MoO^3 ont donné 0^{gr},1709. Les pertes de poids correspondantes sont 33,23 et 33,55 pour 100. En prenant 96 pour poids atomique du molybdène, la transformation de MoO^3 en MoO^2 exige 33,3. La réduction était donc bien complète. On n'arrive à ce résultat qu'en prenant les précautions que nous avons indiquées pour purifier l'hydrogène employé.

Vers 600° , la réduction de MoO^3 en MoO^2 donne, par

conséquent, non pas le sesquioxyde Mo^2O^3 mais le métal, et l'oxyde incomplètement réduit à cette température n'est qu'un mélange de MoO^2 et de Mo.

Debray ⁽¹⁾ pensait qu'il était nécessaire d'élever la température jusqu'au point de ramollissement de la porcelaine pour obtenir du molybdène réduit bien exempt d'oxygène; les nombres que nous avons donnés montrent que le même résultat est atteint à plus basse température, en prolongeant assez l'expérience.

Liechti et Kempe ⁽²⁾ pour éviter de porter la température jusqu'au rouge vif, purifiaient le molybdène incomplètement réduit en le chauffant dans un courant de gaz chlorhydrique qui, d'après eux, transforme tous les oxydes inférieurs en MoO^3 , 2HCl , composé très volatil découvert par Debray ⁽³⁾.

Van den Bergh ⁽⁴⁾ a montré en 1896 que le gaz chlorhydrique ne peut pas servir à purifier le métal; nous avons fait sur ce sujet l'expérience suivante : Après avoir chauffé du bioxyde dans un courant de gaz chlorhydrique, nous l'avons pesé, puis de nouveau chauffé dans ce même gaz bien privé d'air; le poids de l'oxyde n'a pas varié en une demi-heure, et il ne s'est produit aucun sublimé; l'expérience a été répétée plusieurs fois et a donné le même résultat. Le bioxyde n'est donc pas volatilisé dans ces conditions; ce résultat était à prévoir, car il n'est pas possible de transformer le composé MoO^2 en composé MoO^3 , 2HCl par l'action du gaz HCl bien privé d'air; l'anhydride molybdique est donc seul volatil dans le gaz chlorhydrique.

Nous avons montré que c'est du bioxyde et non de

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 1100; 1868.

⁽²⁾ *Berichte der deutsch. chem. Gesell.*, t. VI, p. 991; 1873.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 1100; 1868.

⁽⁴⁾ *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXX, p. 127; 1896.

l'anhydride molybdique qu'on trouve dans le métal incomplètement réduit; le procédé de purification par le gaz chlorhydrique est à rejeter et le seul moyen de préparer du molybdène réduit pur consiste à chauffer l'anhydride pur dans l'hydrogène pur et sec, jusqu'à ce qu'il ait perdu 33,3 pour 100 de son poids.

Dans certaines méthodes analytiques on pèse quelquefois le molybdène sous forme de bioxyde, obtenu par réduction dans l'hydrogène du trioxyde.

D'après ce que nous avons dit, cette réduction à l'état de bioxyde doit être faite pour donner des résultats exacts à une température inférieure à 500°. Au-dessus de cette température, on pourrait avoir un peu de métal mélangé au bioxyde.

En résumé : Nous avons pu établir, par des expériences faites à températures constantes, que dans l'hydrogène, entre 300° et 470°, la réduction de l'anhydride molybdique conduit à l'oxyde MoO^2 sans passer par les oxydes Mo^2O^5 , Mo^5O^{12} . Nous avons constaté, d'autre part, que, au-dessus de 500°, la réduction se poursuit jusqu'au métal sans donner de sesquioxyde Mo^2O^3 . La réduction faite sur de petites quantités peut être complète à 600° en quelques heures.

Dans tous les cas bien étudiés jusqu'ici, les différents oxydes *anhydres* d'un métal exigent, pour se réduire, dans l'hydrogène, des températures d'autant plus élevées qu'ils sont moins oxygénés; et il y a même le plus souvent une différence très notable entre les températures minima de réduction de chaque oxyde.

On doit donc obtenir, en exécutant, comme nous l'avons fait, une série de réductions à température constante, *successivement tous les oxydes anhydres du molybdène.*

D'après nos expériences, *le nombre des oxydes anhydres du molybdène se réduirait donc à deux :* le trioxyde MoO^3 , le bioxyde MoO^2 ; *les autres oxydes anhydres*

décrits : Mo^3O^8 , Mo^2O^5 , Mo^5O^{12} , Mo^2O^3 ne seraient pas des composés définis. On verra dans la suite de ce travail que cette conclusion s'est entièrement vérifiée.

ACTION DE LA VAPEUR D'EAU ET DE MÉLANGES D'HYDROGÈNE
ET DE VAPEUR D'EAU SUR LE MOLYBDÈNE ET SES OXYDES.

Dans un Mémoire sur l'*Action exercée par un mélange d'un corps oxydant et d'un corps réducteur sur les métaux et leurs oxydes* (¹), après avoir montré qu'il était facile de préparer le protoxyde de fer anhydre par l'action de mélanges convenables d'hydrogène et de vapeur d'eau sur le sesquioxyde de fer, Debray ajoute :

« On peut se demander s'il y a quelque intérêt à essayer l'action de mélanges d'hydrogène et de vapeur d'eau sur les acides du molybdène et du tungstène, ces métaux, comme on le sait, ne décomposant pas l'eau, même à une température élevée. Au premier abord, une telle expérience semble inutile, puisque l'eau n'a aucune action sur le métal; l'hydrogène agira comme s'il était seul et devra toujours ramener à une température plus ou moins élevée l'oxyde de ces métaux à l'état métallique. Mais le raisonnement suppose implicitement que tous les oxydes des métaux qui ne peuvent décomposer l'eau sont inaptes à opérer cette décomposition. Cette supposition qui n'a été vérifiée par aucune expérience est, en effet, erronée. Les oxydes rouges de tungstène et de molybdène peuvent décomposer l'eau à la température rouge, et se transforment en acide tungstique et molybdique.... L'emploi de ces mélanges en proportion convenable pourra toujours permettre d'obtenir tel oxyde que l'on voudra pourvu que dans les conditions de température où peut agir le mélange cet oxyde soit stable. Je continue ces recherches que j'aurai l'honneur de soumettre dans leur ensemble à l'Académie lorsqu'elles seront terminées. »

(¹) *Comptes rendus*, t. XLV, p. 1018; 1857.

Debray n'ayant pas terminé ces recherches sur l'action d'un mélange de vapeur d'eau et d'hydrogène sur les oxydes métalliques, nous les avons reprises en ce qui concerne le molybdène.

Nous avons montré, dans la première partie de ce chapitre, que l'anhydride molybdique, au-dessous de 470° , se transforme dans l'hydrogène *sec* en bioxyde brun MoO^2 et que, vers 600° , la réduction totale se produisant, on arrive au métal.

Il y avait lieu de rechercher si inversement, en oxydant progressivement le molybdène métallique par la vapeur d'eau ou par des mélanges convenables d'hydrogène et de vapeur d'eau, on pouvait donner naissance à des oxydes autres que les oxydes MoO^3 et MoO^2 .

Du molybdène de réduction, gris, porté à des températures croissantes dans un courant de vapeur d'eau, reste inaltéré jusque vers 700° . A cette température, il devient peu à peu brun en se transformant en bioxyde. Il est difficile d'arriver à la transformation totale, parce que les premières portions de bioxyde formées protègent le métal contre l'action de la vapeur d'eau et la composition de l'oxyde obtenu est variable; l'aspect de l'oxyde formé montre nettement qu'il est constitué par du bioxyde renfermant un peu de métal non oxydé. L'action est la même vers 800° . Regnault ⁽¹⁾ a montré que, à température beaucoup plus élevée, dans un four à réverbère, le molybdène était transformé en trioxyde volatil MoO^3 .

Ainsi, l'oxydation du molybdène par la vapeur d'eau à différentes températures donne d'abord du bioxyde, puis du trioxyde; on n'observe la formation d'aucun autre oxyde anhydre ⁽²⁾.

⁽¹⁾ *Ann. de Ch. et de Phys.*, 2^e série, t. LXII, p. 337; 1836.

⁽²⁾ Dans son expérience, Regnault a trouvé à la place où était le métal un oxyde bleu intense. Cet oxyde bleu prend naissance pendant le refroidissement par réduction de l'anhydride molybdique par le

La température à laquelle la vapeur d'eau commence à agir sur le molybdène métallique (700°) est supérieure à la température à laquelle l'hydrogène réduit totalement les oxydes du molybdène (600°); il en résulte que lorsque l'on fait agir l'hydrogène *au-dessous de* 700° , sur les oxydes MoO_3 ou MoO_2 , la réduction ne peut en aucun cas être limitée par la présence de la vapeur d'eau formée, puisque celle-ci n'agit pas à cette température; et l'on peut obtenir la réduction totale des oxydes du molybdène même dans l'hydrogène humide, la vapeur d'eau se comportant ici comme un gaz inerte.

Au-dessus de 700° les deux actions inverses de l'hydrogène sur le bioxyde pour donner de l'eau et du métal, et de l'eau sur le métal qui redonne du bioxyde et de l'hydrogène, sont possibles.

Dans un cas analogue, l'action de l'eau sur le fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de fer, H. Sainte-Claire Deville ⁽¹⁾ a montré que, lorsque l'on porte à une température déterminée un mélange de sesquioxyde de fer et de fer dans un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau, il y a réaction, dans un sens tel que pour une tension déterminée de la vapeur d'eau, l'hydrogène prenne une tension fixe.

Si donc, à une température *supérieure à* 700° , on met en présence du molybdène, du bioxyde de molybdène, de l'hydrogène et de la vapeur d'eau, en quantité limitée, le sens de la réaction, oxydation ou réduction sera déterminé par les deux tensions de la vapeur d'eau et de l'hydrogène, et la réaction s'arrêtera lorsque ces tensions seront telles qu'il y aura équilibre entre les deux actions inverses.

Mais si l'on fait agir, non plus une quantité limitée d'hydrogène et de vapeur d'eau, mais un *courant gazeux*

métal qui reste, en présence de l'eau. Nous avons souvent observé la formation d'oxyde bleu dans de semblables conditions. A haute température, l'oxyde bleu ne peut exister; nous le montrerons plus loin (Chap. IV).

(¹) *Comptes rendus*, t. LXX, p. 1105 et 1201, et t. LXXI, p. 30.

Les pesées étaient faites après dessiccation à 115° .

Voici les résultats que nous avons obtenus, en faisant passer des mélanges d'hydrogène et de vapeur d'eau de tension totale égale à 760^{mm} , soit sur du métal, soit sur du bioxyde.

Chaque expérience était prolongée pendant un temps suffisant pour arriver à la réaction totale.

Température : 800° .

Tension de la vapeur d'eau.	Poids du contenu de la nacelle pour 100 d'anhydride molybdique correspondant.
$12,7^{\text{mm}}$	67,05
17,4	66,84
148,9	67,29
354	{ Le bioxyde de molybdène ne change pas de poids. Le molybdène métal ne change pas de poids.
433	
433	81,77
525	80,04
525	87,57
525	83,73
760	84,4

On voit que pour la température de 800° environ, pour des tensions de la vapeur d'eau inférieures à 350^{mm} , le bioxyde est intégralement transformé en métal (trouvé : 67,05; 66,84; 67,29; calculé : 66,66).

Pour des tensions voisines de 350^{mm} , le bioxyde de molybdène et le métal ne sont ni réduits ni oxydés; l'équilibre entre le bioxyde de molybdène, le molybdène, la vapeur d'eau et l'hydrogène correspond donc à 800° à une tension de l'eau voisine de 350^{mm} , pour une tension de l'hydrogène voisine de 410^{mm} ; la composition du mélange gazeux est sensiblement : $\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$.

Enfin, pour des tensions de la vapeur d'eau supérieures à 350^{mm} , il y a oxydation du molybdène, et le bioxyde

n'est plus réduit; l'oxydation est toujours incomplète, parce que les premières portions d'oxyde formé protègent le métal (trouvé de 80,04 à 87,57; calculé : 88,89).

Nous n'avons considéré jusqu'ici que la transformation du métal en bioxyde ou du bioxyde en métal; on pourrait faire des expériences analogues sur la transformation du bioxyde en trioxyde et du trioxyde en bioxyde.

Jusqu'à 800°, quelle que soit la tension de la vapeur d'eau, il n'y a jamais oxydation du bioxyde et, si faible que soit la tension de l'hydrogène il y a toujours transformation du trioxyde en bioxyde.

Il faut atteindre des températures très élevées, ainsi que l'a observé Regnault, pour que l'eau agisse sur le bioxyde de molybdène; c'est seulement à ces températures qu'il peut y avoir des équilibres; pour une température déterminée, il y aurait encore une tension fixe de l'hydrogène et une tension correspondante de la vapeur d'eau pour lesquelles le trioxyde et le bioxyde resteraient inaltérés; en faisant alors croître la tension de l'eau, on oxyderait le bioxyde, et en la faisant décroître, on réduirait le trioxyde. De telles expériences sont difficiles à faire avec quelque précision à des températures aussi élevées; il serait intéressant pour un métal facile à oxyder, et ayant plusieurs oxydes réductibles à basse température, de déterminer les conditions qui règlent les passages successifs du métal à chacun de ses oxydes.

En résumé : On peut obtenir la réduction totale des oxydes du molybdène à une température inférieure à 600°.

L'oxydation du molybdène par la vapeur d'eau ne commence qu'à une température supérieure à 600° et voisine de 700°.

Par oxydation progressive du molybdène dans la vapeur d'eau ou dans des mélanges d'hydrogène et de vapeur d'eau on n'obtient jamais d'autres oxydes anhydres que le bioxyde MoO_2 et le trioxyde MoO_3 .

Vers 800°, on peut obtenir du molybdène métallique par réduction totale de ses oxydes au moyen d'un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau de pression totale égale à la pression atmosphérique, toutes les fois que la tension de la vapeur d'eau dans le mélange est inférieure à 350^{mm}.

CHAPITRE II.

ACTION DE L'ANHYDRIDE MOLYBDIQUE SUR LE MOLYBDATE D'AMMONIAQUE.

Lorsqu'on chauffe quelques minutes, au chalumeau, dans un creuset de platine couvert, un mélange bien pulvérisé d'une partie de molybdate d'ammoniaque et deux parties d'anhydride molybdique pur, jusqu'à fusion de la masse, on obtient un culot brun violet avec irisations rouge violet et jaune cuivre; la surface du culot est recouverte, lorsque la chauffe n'a pas été trop prolongée, d'une couche gris métallique et de paillettes d'anhydride molybdique sublimé. Sur le couvercle se trouve également un léger sublimé.

L'expérience, reproduite un grand nombre de fois, conduit toujours au même résultat.

Berlin ⁽¹⁾ pensait qu'il se produisait ainsi un molybdate d'oxyde molybdique; pour le débarrasser de l'excès d'anhydride molybdique qui l'entoure, il le traitait par l'ammoniaque; il fut ainsi conduit à la composition Mo^3O^8 .

Uhrlaub ⁽²⁾ ayant montré que cet oxyde renferme de l'azote, Muthmann ⁽³⁾ fit suivre le traitement par l'ammoniaque d'une ébullition prolongée avec de l'acide chlorhydrique pour détruire la combinaison azotée. Il

⁽¹⁾ *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XLIX, p. 444; 1850.

⁽²⁾ *Poggend. Ann.*, t. CI, p. 605; 1857.

⁽³⁾ *Liebig's Ann.*, t. CCXXXVIII, p. 117; 1887.

arriva ainsi à un oxyde de composition Mo^5O^{12} inattaquable par les solutions alcalines et les acides sulfurique étendu et chlorhydrique.

Lorsque nous avons cherché, suivant cette méthode, à dissoudre l'anhydride molybdique en excès dans l'ammoniaque, nous avons constaté que ce traitement est très long. Dans une expérience, le corps résultant de l'action de l'anhydride molybdique sur le molybdate d'ammoniaque, lavé plusieurs fois à l'ammoniaque par décantation, puis séché à 110° , renfermait 72,59 pour 100 de métal. Après plusieurs jours de traitement par l'ammoniaque par décantations, il renfermait 74,39 de molybdène et n'était pas encore complètement débarrassé d'anhydride molybdique libre. Ces nombres montrent que cette expérience doit conduire au bioxyde (calculé Mo pour 100 : 75,0) mais il est fort difficile d'arriver à une purification complète au moyen de l'ammoniaque. Ceci tient à ce que l'anhydride molybdique, qui se dissout très rapidement dans l'ammoniaque lorsqu'il a été seulement porté au rouge sombre, est très long à dissoudre lorsqu'il a été fondu ou sublimé. Une solution de soude, au contraire, dissout l'anhydride molybdique calciné, fondu ou sublimé, avec une grande rapidité.

Nous nous sommes alors arrêté au traitement suivant : l'oxyde à purifier est traité alternativement à chaud par une solution de soude à 10 pour 100 et par l'acide chlorhydrique pur étendu de son volume d'eau, jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique cesse de se colorer en rouge et que la soude saturée d'acide acétique ne précipite plus par l'acétate de plomb.

L'oxyde obtenu, séché à 110° , est brun violet, cristallin; les irisations qu'il présentait au début de la purification ont disparu; elles étaient dues à une mince couche d'anhydride molybdique fondu, entourant chaque particule d'oxyde. Au microscope, il se montre formé de petits

cristaux à nombreuses facettes brillantes. Il ne renferme pas d'azote. L'analyse donne :

			Calculé pour Mo O ² .
Molybdène pour 100...	74,90	75,01	75,0

Cet oxyde est donc du bioxyde pur cristallisé.

Le bioxyde préparé par la méthode de Bucholz, en chauffant le molybdate d'ammoniaque seul et soumis au même traitement que le précédent, a la même forme, la même couleur et la même composition.

Son analyse a donné :

Molybdène pour 100.....	75,65
-------------------------	-------

En résumé, l'oxyde produit par la calcination d'un mélange de molybdate d'ammoniaque et d'anhydride molybdique est du *bioxyde de molybdène cristallisé* identique à celui qui se produit dans la calcination du molybdate d'ammoniaque seul.

Les oxydes Mo O², 2Mo O³ ou Mo³ O⁸ et 3 Mo O², 2Mo O³ ou M⁵ O¹² ne peuvent pas être obtenus par cette méthode.

CHAPITRE III.

ÉLECTROLYSE DE L'ANHYDRIDE MOLYBDIQUE FONDU.

Buff (1), en 1859, électrolysa l'anhydride molybdique fondu dans un tube en U avec des électrodes de platine. L'oxyde inférieur produit, lavé à l'ammoniaque, analysé par Wöhler, présenta la composition Mo O², 2Mo O³ ou Mo³ O⁸.

Suivant Muthmann, le corps ne se forme pas par électrolyse de l'oxyde Mo O³ pur et celui de Buff devait renfermer de l'azote.

(1) *Lieb. Ann.*, t. CX, p. 275; 1859.

Nous avons repris l'électrolyse de l'anhydride molybdique de la façon suivante :

L'oxyde MoO_3 pur est fondu dans un creuset de porcelaine couvert d'une plaque de carton d'amiante; deux électrodes de graphite de 8^{mm} de diamètre traversent ce couvercle et font passer dans le bain fondu le courant produit par 5 éléments Bunsen. L'électrolyse est prolongée trente minutes avec une intensité de 10 ampères. La différence de potentiel aux électrodes est de 3 volts environ.

Le creuset, après refroidissement, renferme, sous une couche d'oxyde MoO_3 sublimé, un culot brillant gris et brun avec irisations. Les électrodes ne présentent pas trace d'altération (1).

Pour éviter l'abondante sublimation qui se produit dans l'expérience précédente, il est préférable de constituer le bain par un molybdate de potassium qui conduit au même oxyde que l'anhydride molybdique seul. Le bain qui convient le mieux s'obtient par fusion de 15^{gr} d'oxyde MoO_3 pur avec 20^{gr} de carbonate de potassium; le molybdate formé correspond à peu près au quintimolybdate $5\text{MoO}_3, \text{K}_2\text{O}$ et émet peu de vapeur d'oxyde MoO_3 lorsqu'il est fondu, au rouge.

Dans ces conditions, nous avons pu prolonger l'électrolyse une heure trente avec un courant de 3^{amp},5. Le rendement est toujours faible parce que, ainsi que l'a observé Buff, l'oxyde formé étant bon conducteur de l'électricité, il arrive un instant où le courant passe sans produire d'électrolyse sensible. Le dégagement d'oxygène à l'électrode positive devient alors à peu près nul.

L'oxyde inférieur formé, mélangé d'un grand excès d'oxyde MoO_3 ou de molybdate de potasse fondu, est

(1) Une expérience faite avec des électrodes de platine a donné le même résultat.

traité par la soude à 10 pour 100, jusqu'à ce qu'il ne lui cède plus rien, puis lavé à l'acide chlorhydrique, à l'eau, enfin séché à 110°. Il reste alors un corps brun violet brillant, formé de cristaux agglomérés en grand nombre.

L'analyse donne :

	Électrolyse		Calculé pour Mo O ² .
	de l'oxyde Mo O ³ fondu.	du molybdate de potassium.	
Molybdène pour 100...	74,95	74,83	75,0

Cet oxyde est donc du bioxyde pur et cristallisé ⁽¹⁾.

Les *analyses* des différents échantillons de bioxyde que nous avons obtenus ont été faites par deux méthodes différentes :

1° Par oxydation de l'oxyde au moyen de l'acide azotique étendu, puis dessiccation et calcination au-dessous du rouge naissant du trioxyde formé;

2° Par oxydation du bioxyde par l'acide azotique étendu, puis saturation de l'acide molybdique formé par l'ammoniaque; on acidule ensuite la liqueur par l'acide acétique et l'on précipite par l'acétate de plomb. Le molybdate de plomb séché et modérément calciné est pesé. Ces deux méthodes sont exactes.

En résumé, l'électrolyse de l'anhydride molybdique

(1) Dans le but de préparer du molybdène métallique par électrolyse, nous avons fait l'électrolyse d'un molybdate de lithium, de composition 4 Mo O³ Li² O environ. Les électrodes de graphite étant attaquées, on a employé des électrodes de fer qui le sont très peu. L'expérience a donné du bioxyde cristallisé, en petites aiguilles et renfermant un peu de fer.

D'autres électrolytes ont été essayés; en particulier, un chlorure double obtenu en fondant ensemble du trichlorure de molybdène et du chlorure de potassium; malheureusement, ce trichlorure préparé par l'ébullition dans l'hydrogène du pentachlorure, corps très altérable, a toujours renfermé de l'oxychlorure, et le métal obtenu par électrolyse dans un courant de gaz inerte, avec de mauvais rendements, renfermait toujours du bioxyde. Nous n'avons pas dépassé la teneur de 97 pour 100 de métal, et ce métal ne paraissait pas cristallisé.

fondu et des molybdates de potassium ou de lithium donne du *bioxyde cristallisé*, non l'oxyde Mo^3O^8 .

CHAPITRE IV.

MOLYBDATE DE BIOXYDE DE MOLYBDÈNE OU OXYDE BLEU.

L'oxyde bleu de molybdène est certainement, de tous les oxydes de ce métal, celui dont l'étude présente le plus de difficulté.

Malgré le grand nombre des mémoires qui ont été publiés sur ce composé, sa composition est encore incertaine et l'on ne connaît avec précision ni les conditions dans lesquelles il se forme, ni ses propriétés. Sa solubilité considérable dans l'eau, son altérabilité au contact de l'air, l'imperfection des méthodes d'analyse employées, telles sont les causes qui ont retardé les progrès faits dans la connaissance du molybdate d'oxyde de molybdène.

Historique. — Bucholz, le premier, signale la formation d'une liqueur bleue, en triturant quatre parties d'acide molybdique avec deux de molybdène métallique ou trois d'oxyde et faisant bouillir le liquide avec de l'eau. La liqueur bleue étant acide au tournesol et paraissant se combiner avec les alcalis, il lui donna le nom d'*acide molybdeux*. La solution bleue, évaporée au contact de molybdène métallique, devenait sirupeuse, puis laissait une masse extractiforme bleu foncé.

C'est à Berzélius ⁽¹⁾ qu'on doit la première préparation de ce composé par précipitation. Il le produisit par double décomposition entre le bimolybdate d'ammoniaque et le chlorure de molybdène. Le précipité couleur indigo fut lavé avec une solution de chlorhydrate d'ammoniaque qui le dissout très peu, puis avec de l'eau pure; il obtint un

(1) *Poggend. Ann.*, t. VI, p. 380; 1826.

oxyde renfermant encore du sel ammoniac : le lavage ne peut pas être effectué complètement, car l'oxyde, qui est peu soluble dans une solution chargée de chlorhydrate d'ammoniaque, se dissout dès que la quantité de sel diminue.

Berzélius remarqua la nature saline de cet oxyde en le traitant par les alcalis qui le dédoublent en molybdate alcalin et bioxyde de molybdène; et, se basant sur ce fait qu'il l'avait obtenu en partant du bimolybdate d'ammoniaque, il lui donna la formule du bimolybdate d'oxyde de molybdène : $\text{MoO}^2, 4\text{MoO}^3$. Il vérifia même cette formule en comparant le poids de molybdène précipité sous forme de bioxyde par l'ammoniaque au poids de molybdène resté en solution sous forme de molybdate d'ammoniaque.

Les résultats de ces analyses n'ont pas été publiés.

En 1860, dans un mémoire : *Sur les oxydes inférieurs du molybdène*, Rammelsberg (1) donne une modification de la préparation de Berzélius. Il précipite le bioxyde de molybdène dissous dans l'acide chlorhydrique par l'acide molybdique également dissous dans l'acide chlorhydrique. Le précipité est lavé au chlorhydrate d'ammoniaque, puis à l'alcool, enfin séché sur l'acide sulfurique.

Rammelsberg fait remarquer qu'il n'est pas possible de préparer ce corps tout à fait pur.

Enfin, ce mémoire renferme les premières analyses effectuées sur l'oxyde bleu. Le composé hydraté avait la composition suivante (2) :

			Calculé pour $\text{Mo}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$.
Molybdène pour 100..	57,60	56,39	58,89
Eau.....	18,38	18,66	16,56

(1) *Poggend. Ann.*, t. CXXVII, p. 281; 1866.

(2) Le poids atomique du molybdène employé dans le mémoire de Rammelsberg diffère de plusieurs unités de celui qui est adopté aujourd'hui. Nous avons recalculé les résultats d'après le détail des analyses, en prenant $\text{Mo} = 96$.

Le composé chauffé à l'abri de l'air renfermait :

			Calculé pour Mo^2O^3 .
Molybdène pour 100..	70,57	69,24	70,58

Dans le but de s'en servir comme réactif, en 1874, Maschke ⁽¹⁾ prépara une solution d'oxyde bleu par réduction d'un molybdate dissous dans l'acide chlorhydrique au moyen du sucre. Cette solution est très facilement décolorée par les oxydants : chlore, acide azotique, eau oxygénée, permanganate de potassium.

En 1887, Muthmann ⁽²⁾, pensant qu'il est impossible d'obtenir le corps solide pur, renonça à le préparer sous cet état, et s'adressa à la solution pour déterminer sa composition. Son étude d'une solution obtenue par l'action du métal sur une combinaison d'anhydride molybdique et d'acide sulfurique le conduisit à la composition $\text{MoO}^2,2\text{MoO}^3$:

				Calculé.
Mo pour 100....	69,01	68,99	68,97	69,23

Sa méthode d'analyse consiste à titrer au permanganate la solution bleue, puis à la titrer de nouveau après réduction par le zinc qui l'amène à l'état de sel de sesquioxyde. Suivant Muthmann, la solution s'altère lentement à l'air et paraît donner des combinaisons avec les acides.

A mesure que l'on avance dans l'histoire de ce composé, les modes de formation deviennent de plus en plus nombreux, mais on semble peu se préoccuper de l'isoler à l'état de pureté et surtout d'établir sa composition réelle par des analyses multipliées.

En 1893, M. Péchard ⁽³⁾, dans ses recherches sur l'acide permolybdique et les permolybdates, observa la

⁽¹⁾ *Anal. Zeitsch.*, t. XII, p. 384; 1874.

⁽²⁾ *Liebig's Ann.*, t. CCXXXVIII, p. 108; 1887.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, t. CXIV, p. 1481; 1892.

production d'oxyde bleu précipité, en réduisant le molybdate d'ammoniaque saturé d'acide chlorhydrique par l'iodure de potassium. D'autre part, en électrolysant une solution peu acide de molybdate, il obtint une coloration bleue.

Reprenant l'électrolyse de l'acide molybdique dissous dans l'acide chlorhydrique, Marchetti ⁽¹⁾, en 1898, prépare l'oxyde bleu hydraté. Admettant la formule $\text{MoO}_2, 2\text{MoO}_3$ de Muthmann, il pense, d'après un dosage de molybdène, sans dosage d'eau, avoir obtenu un hydrate



Calculé.

Mo pour 100.....	56,73	56,91
------------------	-------	-------

La cryoscopie lui donne un poids moléculaire 481,447; calculé pour $\text{MoO}_2, 2\text{MoO}_3$: 416. L'oxyde de Marchetti est suivant lui cristallin, il dit même avoir trouvé *un* cristal sur lequel on pouvait faire des mesures, mesures d'ailleurs incertaines, à cause de l'imperfection des plans. Le mémoire de Marchetti est le dernier travail publié sur le molybdate de bioxyde de molybdène. Si nous voulons résumer les résultats obtenus, nous trouvons, dans tous ces mémoires, un grand nombre de réactions de formation, quelques préparations d'un produit presque toujours impur, des analyses insuffisantes et sans concordance, enfin très peu de propriétés. Il y avait donc lieu de reprendre toute l'étude de ce composé intéressant.

Formations. — Les réactions de formation indiquées pour l'oxyde bleu sont si nombreuses qu'il est utile de les classer. Nous les passerons rapidement en revue, en y joignant celles que nous avons nous-même observées.

1° *Réduction de l'anhydride molybdique* au contact de l'eau, par les métaux : molybdène, zinc, aluminium,

(¹) *Zeit. anorg. Chem.*, t. XIX, p. 391; 1898.

fer, plomb, cuivre; le mercure ne produit pas de réduction; l'acide iodhydrique produit également cette réduction.

2° *Réduction* d'un molybdate dissous dans un acide, c'est-à-dire de l'*acide molybdique hydraté*, par le molybdène, le zinc, le sucre de canne ou de betterave, la glucose, le chlorure stanneux, l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré, l'iodure de potassium et l'acide chlorhydrique, l'acide iodhydrique, l'électrolyse.

3° *Oxydation* du bioxyde hydraté à l'air, oxydation ménagée du bioxyde hydraté ou du molybdène en excès par l'acide azotique dilué. Oxydation à l'air d'un sel de bioxyde de molybdène ou de la solution du pentachlorure dans l'eau.

4° *Union* du bioxyde de molybdène *anhydre* et de l'*anhydride* molybdique dans l'eau; cette formation est très lente, les deux oxydes *hydratés* donnent au contraire très rapidement le molybdate bleu de molybdène.

5° *Action de l'acide molybdique sur un sel de molybdène*; par exemple, en ajoutant à une solution de tétrachlorure de molybdène du molybdate d'ammoniaque qu'on a additionné d'acide chlorhydrique jusqu'à redissolution du précipité d'acide molybdique tout d'abord formé.

6° *Double décomposition entre un sel de bioxyde et un molybdate*; la préparation de Berzélius par le tétrachlorure et le bimolybdate d'ammoniaque rentre dans ce mode de formation.

Ces dernières réactions de formation montrent que l'oxyde bleu de molybdène est une combinaison de bioxyde et de trioxyde de molybdène; dans les réactions de réduction, le bioxyde formé par réduction du trioxyde se combine à l'excès de ce dernier; au contraire, dans les réactions d'oxydation, c'est le bioxyde qui donne naissance à du trioxyde et les deux oxydes s'unissent ensuite. *L'oxyde bleu de molybdène est donc bien un sel : c'est un molybdate.*

L'étude de ses propriétés et, en particulier, les réactions qu'il donne avec les acides et les sels confirmeront de plus en plus cette conclusion.

Méthodes d'analyse. — Nous avons dit que l'oxyde bleu a changé plusieurs fois de formule depuis Bucholz : $\text{MoO}^2, 4\text{MoO}^3$ suivant Berzélius, $\text{MoO}^2, \text{MoO}^3$ avec Rammeisberg, elle est devenue $\text{MoO}^2, 2\text{MoO}^3$ avec Muthmann et cette dernière formule a été adoptée par Marchetti. Mais ces différents auteurs n'ont donné ni un assez grand nombre d'analyses effectuées par des moyens divers, ni des préparations assez variées pour imposer l'une ou l'autre de ces compositions, et pensant que la formule la plus simple était la plus probable, on adopta dans l'enseignement la formule $\text{MoO}^2, \text{MoO}^3$: c'est celle qu'on trouve généralement indiquée dans les traités de chimie.

Lorsque nous avons entrepris nos recherches, nous pensions n'avoir qu'à vérifier la composition $\text{MoO}^2, 2\text{MoO}^3$ adoptée dans les mémoires les plus récents; mais nos premières analyses nous éloignant de cette composition, nous avons été conduit à perfectionner notre méthode d'analyse et à varier les procédés de préparation, et malgré les précautions prises, nous avons trouvé que le molybdate bleu est plus oxygéné que ne l'indique la formule $\text{MoO}^2, 2\text{MoO}^3$.

Nous décrirons tout d'abord les méthodes d'analyse que nous avons employées.

I. Pour connaître la composition du molybdate de molybdène dans sa solution, Berzélius la décomposait par un alcali qui précipitait du bioxyde hydraté et dissolvait le trioxyde sous forme de molybdate. Cette méthode n'est pas précise parce que, ainsi que nous l'avons constaté, le bioxyde hydraté s'oxyde très vite à l'air en milieu alcalin et se transforme en molybdate de sorte que, pendant les lavages, une partie du bioxyde précipité est entraîné en solution.

Nous avons préféré titrer la solution d'oxyde bleu au

permanganate et d'autre part y doser le molybdène sous forme de trioxyde : Un volume connu de la solution est oxydé par l'acide azotique et évaporé à sec ; le résidu d'acide molybdique légèrement calciné donne le molybdène contenu dans la solution. D'autre part, la quantité de permanganate nécessaire pour décolorer la solution bleue mesure l'oxygène qu'il faut lui fournir pour l'amener à l'état d'acide molybdique. Connaissant l'oxygène ajouté pour transformer l'oxyde en acide molybdique, et la quantité totale d'oxygène que renferme cet acide molybdique, on calcule la quantité d'oxygène primitivement fixée sur le métal dans la solution bleue. Le permanganate employé était titré au moyen du fil de clavecin ; les titrages faits en liqueur peu sulfurique.

II. Pour établir la composition de l'oxyde bleu solide, nous avons dosé directement le métal et l'eau : l'oxyde est brûlé à basse température dans un courant d'air sec ; il se transforme en anhydride molybdique qu'on pèse ; l'eau dégagée est recueillie et pesée également. Le dispositif employé est le suivant : Un courant d'air séché sur de l'acide sulfurique, de la ponce sulfurique et de la ponce phosphorique, traverse un tube de verre de Bohême chauffé par une grille à gaz. La première partie du tube renferme la nacelle contenant l'oxyde à doser, recouverte d'une lame de platine pour éviter les pertes par projection au moment du départ de l'eau. La seconde partie du tube renferme une colonne d'oxyde de cuivre portée au rouge et destinée à brûler l'hydrogène qui pourrait se produire au moment de la déshydratation de l'oxyde. A la suite du tube à combustion se trouvent un tube en U à ponce sulfurique, puis un second tube en U à ponce phosphorique qui retiennent l'eau. Le second tube en U n'éprouve à chaque analyse que des variations de poids inférieures à $0^{\text{gr}},001$. Le courant d'air était produit par absorption à la trompe. L'appareil était essayé à blanc avant chaque série de dosage. Enfin, pour

diminuer les erreurs relatives de pesée, on prenait un poids d'oxyde supérieur à 1^{er} afin d'avoir un poids d'eau supérieur à 0^{gr}, 100; les pesées étaient faites au demi-milligramme.

Le problème de la composition du molybdate bleu était double : il fallait d'abord déterminer la composition de l'oxyde de molybdène supposé anhydre qu'il renferme, c'est-à-dire le rapport de l'oxygène au métal, déduction faite de l'eau d'hydratation; il fallait, d'autre part, connaître l'eau retenue dans l'hydrate. Dans le calcul des analyses, le poids d'eau était donc tout d'abord retranché du poids d'oxyde analysé, ce qui donnait le poids d'oxyde anhydre contenu dans cet hydrate; le poids d'anhydride molybdique pesé permettait de déterminer la composition de cet oxyde supposé anhydre. On calculait ensuite le molybdène et l'eau que renferment 100 parties d'hydrate.

Préparation et composition. — On peut obtenir le molybdate bleu à l'état *solide*, soit par *évaporation*, soit par *précipitation*. Pour le préparer par *évaporation* de sa solution, il faut que cette solution ne renferme aucune autre substance fixe. Nous décrirons donc tout d'abord une méthode qui donne directement une solution d'oxyde bleu pur; en second lieu, nous montrerons qu'on peut, par dialyse, éliminer les sels étrangers lorsqu'il s'en trouve mêlés à l'oxyde bleu. Enfin, comme ces préparations par évaporation d'une solution sont longues et entraînent le plus souvent l'oxydation partielle de l'oxyde, nous préciserons les conditions dans lesquelles il faut se placer pour avoir l'oxyde bleu par *précipitation*, en évitant les causes d'altération.

I. Pour obtenir une *solution d'oxyde bleu exempte de substances étrangères*, on fait agir le molybdène métallique sur l'acide molybdique au contact de l'eau. L'acide molybdique employé est obtenu soit par calcination au rouge à l'air du molybdate d'ammoniaque, soit par

oxydation du bioxyde par l'acide azotique. Le métal utilisé est soit le molybdène qui se forme par réduction du molybdate d'ammoniaque dans l'hydrogène, soit la fonte de molybdène préparée par la méthode de M. Moissan ⁽¹⁾.

La solution bleue obtenue après plusieurs jours de contact est filtrée pour la séparer de l'acide molybdique non réduit, puis mise de nouveau au contact de molybdène pendant plusieurs jours, afin de réduire la très petite quantité d'acide molybdique qu'elle peut renfermer en solution. L'oxyde qui se trouve dans cette solution bleue renferme :

Molybdène pour 100	68,5
Oxygène »	31,4

Dans un autre essai, pour éviter le contact de l'air, et arriver ainsi plus sûrement à la limite de la réduction par le molybdène, une solution bleue obtenue antérieurement a été mise au contact de molybdène métallique pulvérulent dans un matras scellé, dans une atmosphère d'acide carbonique. Le matras a été maintenu à 50° pendant quatre heures, puis laissé à la température ordinaire pendant douze heures, et agité souvent. L'analyse de la solution rapidement filtrée donne :

Molybdène pour 100	68,29
Oxygène »	31,71

II. L'action du *molybdate d'ammoniaque* dissous dans l'acide chlorhydrique sur le *bioxyde* également dissous dans le même acide donne facilement l'oxyde bleu précipité : c'est la préparation de Rammelsberg. Mais ce précipité se trouve dans une solution renfermant du sel ammoniac, et lorsqu'on le lave à l'eau, il se dissout en même temps que les dernières portions de sel ammoniac; Rammelsberg le lavait à l'alcool, mais ce moyen doit être rejeté : d'abord parce que l'oxyde bleu est assez soluble dans

(1) *Comptes rendus*, t. CXX, p. 1320; 1894.

ce dissolvant, tandis que le chlorhydrate d'ammoniaque l'est très peu ; ensuite parce que l'oxyde bleu qui a été lavé à l'alcool, puis séché, même à 100°, retient toujours de l'alcool. Nous avons alors pensé à isoler l'oxyde bleu par l'emploi de la *dialyse* : le précipité produit par la méthode de Rammeisberg est lavé avec une solution saturée de chlorure de sodium pour entraîner l'excès des solutions ayant servi à la précipitation, puis placé sur la membrane d'un dialyseur. Extérieurement, on place de l'eau renouvelée fréquemment jusqu'à ce qu'il ne reste plus de sel marin mêlé à la solution bleue qui ne traverse pas la membrane. La solution bleue ainsi obtenue après plusieurs jours de dialyse est évaporée, à froid, dans le vide, sur l'acide sulfurique.

L'analyse de l'oxyde solide donne :

Molybdène pour 100 dans l'oxyde supposé anhydre :

67,86, 67,75.

Une solution bleue faite de la même manière, évaporée dans un courant d'hydrogène, au bain-marie, donne :

Molybdène pour 100 dans l'oxyde supposé anhydre :

67,97, 67,77, 67,97, 67,68.

III. Les préparations qui précèdent sont très longues. Nous sommes parvenu, après un très grand nombre d'essais, à trouver les conditions dans lesquelles il faut se placer pour avoir l'oxyde bleu pur, en quantité notable.

Cette nouvelle préparation est basée sur les deux observations suivantes :

1° Le molybdate bleu, qui est détruit par l'acide chlorhydrique concentré ⁽¹⁾, est seulement *insoluble dans un acide suffisamment dilué*. Ainsi, l'acide chlorhydrique pur à 22° B., étendu de 9 parties d'eau environ, n'altère

(1) Cette action sera étudiée à propos des propriétés de l'oxyde bleu.

pas l'oxyde bleu, ne le dissout que très peu, et une solution bleue est précipitée entièrement lorsqu'on l'additionne d'acide chlorhydrique pur, jusqu'à ce qu'elle en renferme environ $\frac{4}{10}$.

2° Lorsque la précipitation de l'oxyde bleu est effectuée dans des liqueurs chaudes, à 50° par exemple, le précipité est très rapidement soluble dans l'eau, lorsque, par les lavages, on entraîne les sels et l'acide dans lesquels il est insoluble. Au contraire, lorsqu'il a été précipité dans des liqueurs *parfaitement froides*, à 15° par exemple, il n'est plus que *très lentement* soluble dans l'eau froide, et peut être lavé jusqu'à entraînement total de tous les sels qui l'accompagnent et de toute trace de chlore sans se dissoudre sensiblement.

Voici, maintenant, comment nous isolons l'oxyde bleu, en tenant compte de ces deux observations. On additionne une solution concentrée de molybdate d'ammoniaque d'acide chlorhydrique jusqu'à redissolution du précipité d'acide molybdique formé et en évitant d'en mettre en excès; une partie de cette solution est mise de côté; l'autre est réduite, à chaud, par de la fonte de molybdène pulvérisée; elle devient rouge et renferme du tétrachlorure hydraté. On précipite les deux liqueurs ainsi obtenues et parfaitement froides l'une par l'autre en mettant un excès de la solution rouge. Si le précipité ne se produit pas immédiatement, il se forme en diluant un peu. Le liquide qui surmonte le précipité doit être coloré en jaune rouge. Le précipité bleu est filtré, lavé à la trompe, avec de l'eau bouillie acidulée d'acide chlorhydrique, puis à l'eau bouillie seule, en maintenant toujours le précipité recouvert de liquide; on fait en outre arriver, pendant tout le lavage, un courant d'acide carbonique, au moyen d'un entonnoir renversé, posé sur celui qui renferme le précipité. On poursuit le lavage jusqu'à disparition totale de l'acide chlorhydrique; du reste, si le lavage n'est pas tout à fait

complet, l'oxyde séché ne retient pas de chlore; la dessiccation est effectuée dans le vide sur l'acide sulfurique, à froid, ou mieux dans un courant d'hydrogène sec au bain-marie. Nous donnons ici un certain nombre d'analyses effectuées sur des oxydes obtenus dans différentes préparations et renfermant des quantités d'eau très variables, suivant le mode de dessiccation employé :

	1.	2.	3.	4.	5.
Molybdène dans l'oxyde	67,76	67,66	67,80	68,11	68,17
supposé anhydre.....			67,98	67,62	67,87
				67,33	67,60

Nous croyons que cette préparation donne l'oxyde bleu exempt d'acide molybdique. Il est en effet précipité en présence d'un excès de sel de bioxyde, lavé et séché à l'abri de l'air.

La composition de l'hydrate complètement desséché à froid, sur l'acide sulfurique dans le vide ou dans l'hydrogène sec au bain-marie, est

Molybdène pour 100 dans					
l'oxyde hydraté.....	59,15	58,90	58,92	58,99	58,80
Eau.....	12,97	13,47	13,18	12,75	13,50

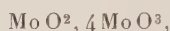
Formule. — Nous avons dit que l'oxyde bleu est un molybdate. Nous donnons ci-dessous les compositions calculées de plusieurs molybdates de bioxyde de molybdène anhydres :

		Molybdène pour 100.
Bioxyde	Mo O^2	75
Molybdate neutre.....	$\text{Mo O}^2, 2 \text{ Mo O}^3$	69,23
	$\text{Mo O}^2, 3 \text{ Mo O}^3$	68,57
Bimolybdate	$\text{Mo O}^2, 4 \text{ Mo O}^3$	68,18
Molybdate ordinaire	$3 \text{ Mo O}^2, 14 \text{ Mo O}^3$	68,00
	$\text{Mo O}^2, 5 \text{ Mo O}^3$	67,92
Anhydride molybdique.....	Mo O^3	66,6

La formule $\text{Mo O}^2, 2 \text{ Mo O}^3$ du molybdate neutre fut adoptée.

tée par Mulhmann, celle du bimolybdate $\text{MoO}^2, 4\text{MoO}^3$ par Berzélius; le molybdate ordinaire $3\text{MoO}^2, 14\text{MoO}^3$ correspond aux molybdates ordinaires alcalins $3\text{K}^2\text{O}, 7\text{MoO}^3$, $3\text{Na}^2\text{O}, 7\text{MoO}^3$, $3\text{Am}^2\text{O}, 7\text{MoO}^3$, etc., qui se forment si facilement.

Les nombres que nous avons trouvés sont tous voisins de 68 pour 100 de molybdène; or, nous ne croyons pas que l'altérabilité de ce composé, qui n'est que lentement altérable, ou l'imperfection de nos analyses nous aient éloigné beaucoup de la composition véritable. Nous ne pouvons donc pas adopter la formule $\text{MoO}^2, 2\text{MoO}^3$, qui exige 69,23 de métal pour 100, et la formule du molybdate de molybdène ou oxyde bleu est donc $\text{MoO}^2, 4\text{MoO}^3$ ou $3\text{MoO}^2, 14\text{MoO}^3$ ou $\text{MoO}^2, 5\text{MoO}^3$; ces formules exigent des quantités de molybdène pour 100 voisines de 68 : 68,18, 68,0 et 67,92. A défaut d'autres considérations, nous choisirons la formule la plus simple



et nous sommes ainsi conduit à la conclusion de Berzélius qui faisait de l'oxyde bleu le bimolybdate de molybdène.

La quantité d'eau trouvée dans l'hydrate séché à basse température s'accorde bien avec la formule



qui exige :

Molybdène pour 100	59,11
Eau.....	13,30

Propriétés physiques. — Le molybdate de bioxyde de molybdène, lorsqu'il est obtenu par précipitation et séché à froid, est une poudre bleu foncé, non hygroscopique, de densité 3,6 prise dans la benzine à 18°.

Lorsqu'il est obtenu par évaporation de sa solution dans l'eau, il se présente en petits fragments très brillants, vitreux, presque noirs, présentant des facettes irrégulières qui lui donnent un aspect cristallin; un examen un peu

attentif montre que ces fragments n'ont aucune forme cristalline. L'électrolyse de l'acide molybdique ne nous a pas donné l'oxyde bleu sous des aspects différents de ceux que nous venons d'indiquer. Lorsqu'il a été précipité très lentement, il a également un aspect cristallin, mais sans aucune forme définie au microscope.

L'oxyde bleu est un colloïde.

Il est extrêmement soluble dans l'eau. Il ne se dissout que très lentement à la température ordinaire lorsqu'il a été préparé à froid; mais, dans tous les cas, à 50°, sa dissolution se fait rapidement.

Sa solution, évaporée lentement, devient sirupeuse, de plus en plus épaisse, et se dessèche sans qu'il se soit déposé de solide avant la dessiccation complète. Certains sels, sans altérer l'oxyde bleu, ont une influence sur sa solubilité. C'est ainsi qu'on sait depuis longtemps qu'il est très peu soluble dans une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque, de chlorure de sodium, de calcium; l'iodure de potassium, l'azotate de potassium, ont la même action. Un certain nombre de sels, à saturation, n'ont aucune action sur une solution d'oxyde bleu; tels sont le sulfate de soude et le sulfate de magnésie. L'action des sels qui détruisent l'oxyde sera décrite aux propriétés chimiques.

Le molybdate d'oxyde de molybdène est soluble dans l'alcool à 95°, insoluble dans l'éther et un mélange de 3 volumes d'éther pour 1 volume d'alcool, insoluble aussi dans la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme, l'essence de térébenthine.

Action de la chaleur. — Lorsqu'on chauffe l'hydrate d'oxyde bleu, il perd une partie de son eau, un peu au-dessus de 100°, mais on peut ensuite le porter dans le vide jusqu'à 350° sans constater d'autre départ d'eau. Au-dessus de cette température, et au-dessous du rouge naissant, il se dégage de nouveau de l'eau, et l'oxyde blanchit en partie.

Après déshydratation totale, il reste un mélange visiblement non homogène de bioxyde brun et de trioxyde blanc. Nous pensions que le composé s'oxydait aux dépens des dernières molécules d'eau, et qu'il se produisait un dégagement d'hydrogène au moment de l'hydratation, mais l'expérience faite avec une trompe à mercure n'a donné qu'un dégagement gazeux négligeable. Pour éviter l'oxydation par de très petites quantités d'air, pendant la déshydratation, nous avons fait l'essai suivant : Un poids d'oxyde supérieur à 1^{er} est placé dans un tube de Bohême dont une moitié est occupée par de la ponce phosphorique. Ce tube est vidé à la trompe à mercure, puis scellé. On chauffe alors peu à peu la portion qui renferme l'oxyde. Vers 400° ou 500°, on le voit blanchir par places, tandis que d'autres prennent la couleur brune du bioxyde; en chauffant très longtemps, on n'arrive pas à transformer la totalité de l'oxyde en anhydride molybdique blanc. Dans l'acide carbonique, on observe le même phénomène. Nous pensons que l'hydrogène formé en un point par action de l'oxyde sur son eau d'hydratation est brûlé en d'autres points par l'anhydride molybdique, qui est ainsi ramené à l'état de bioxyde brun.

Mais la conclusion importante pour nous est que, dans la déshydratation par la chaleur de l'oxyde bleu hydraté, *il ne se forme pas d'oxyde anhydre correspondant.*

Propriétés chimiques. Action de l'hydrogène. — Chauffé dans l'hydrogène sec, à sa température de déshydratation totale, l'oxyde bleu est entièrement transformé en bioxyde brun anhydre qui se réduit ensuite lui-même à l'état de métal.

Action des halogènes. — Dans le chlore sec, l'oxyde bleu hydraté perd tout d'abord de l'eau, puis, avant le rouge, il se forme un oxychlorure blanc très volatil, qui paraît être le composé MoO_2Cl_2 ; il reste de l'anhydride molybdique blanc; l'oxyde bleu a donc été dédoublé en trioxyde et bioxyde qui s'est combiné au chlore.

de long environ et plongeant dans du mercure à sa partie inférieure, on voit peu à peu le mercure monter dans le tube vertical, ce qui indique une absorption. En quelques jours, la dépression est de 9^{cm} à 10^{cm} de mercure.

Nous ferons cependant remarquer que l'oxydation de l'oxyde bleu est très lente et que nous n'avons jamais observé l'oxydation complète d'un échantillon conservé au contact de l'air; une solution bleue peu concentrée n'est pas décolorée après plusieurs heures lorsqu'on la fait traverser par un rapide courant d'air.

Action des composés hydrogénés des métalloïdes. — Le gaz chlorhydrique sec dédouble le molybdate bleu avant le rouge, mais à l'inverse de ce qui se passe avec le chlore, c'est le bioxyde brun qui reste et le trioxyde qui est volatilisé sous la forme du composé volatil blanc $\text{MoO}_3, 2\text{HCl}$.

La vapeur d'eau surchauffée donne au rouge de l'anhydride molybdique qui se volatilise facilement dans le courant de vapeur.

Dans le gaz ammoniac à chaud, il y a départ d'eau et formation d'un mélange de bioxyde et de trioxyde, comme dans un gaz inerte. A température élevée, l'ammoniac est décomposé par la chaleur et son hydrogène réduit les oxydes du molybdène et peut les amener à l'état métallique.

Action de l'acide carbonique. — L'acide carbonique se comporte comme un gaz inerte : à chaud, l'oxyde bleu s'y transforme en un mélange de bioxyde et de trioxyde.

Action des alcalis. — Cette action est connue; ils dédoublent ce sel en bioxyde hydraté rouge et molybdate alcalin soluble; la soude, la potasse, l'ammoniaque, la baryte produisent cette réaction. Dans le cas de la baryte, le molybdate formé est précipité en même temps que le bioxyde.

Action des acides. — L'action des acides n'a pas été comprise jusqu'ici. La plupart des auteurs ne l'ont pas

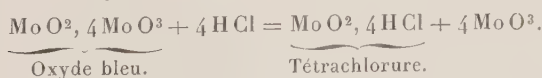
examinée; Muthmann pensait que les acides se combinent à l'oxyde bleu.

Tous les acides ne se comportent pas de la même façon; les uns n'ont aucune action, c'est le cas de l'acide acétique même concentré et à chaud; les autres ont une action variable avec la concentration et que nous allons indiquer en prenant l'acide chlorhydrique comme exemple.

Lorsqu'on additionne une solution de molybdate bleu d'acide chlorhydrique, on constate tout d'abord une diminution de sa solubilité; nous avons parlé de cette action au sujet de la préparation. A la température ordinaire, une solution assez concentrée d'oxyde bleu est en partie précipitée lorsqu'elle renferme environ 40^{gr} de gaz HCl par litre; lorsqu'elle renferme environ 200^{gr} de gaz HCl par litre, la précipitation est complète. Au-dessus de cette concentration, qui correspond à HCl + 7 H²O environ, la liqueur devient jaune, puis verte. Nous devons maintenant expliquer ces faits.

L'action de l'acide chlorhydrique étendu qui diminue la solubilité du molybdate de bioxyde de molybdène est une action physique; mais, à mesure que l'acidité augmente, ce molybdate est décomposé par l'acide chlorhydrique; il se forme du tétrachlorure hydraté qui est jaune rouge en solution et de l'acide molybdique qui reste dissous. La coloration jaune indique donc le commencement de la réaction. De plus, comme tous les sels de bioxyde, le tétrachlorure, qui donne une solution jaune rouge dans l'eau, est vert en solution très acide, ce qui explique la coloration verte dont nous avons parlé.

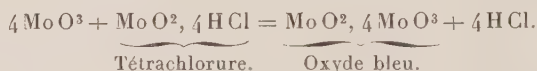
La réaction peut être représentée par l'équation



L'acide molybdique reste dissous dans l'excès d'acide chlorhydrique.

Lorsque après avoir fait réagir l'acide chlorhydrique concentré sur l'oxyde bleu on dilue la solution verte obtenue, cette solution devient rouge, puis jaune clair, et, au bout de quelque temps, commence à se colorer en bleu, et cette coloration augmente peu à peu.

L'action oxydante de l'air ne paraît pas intervenir dans ce phénomène; en effet, si, après avoir décomposé l'oxyde bleu par l'acide chlorhydrique, on dilue la solution verte formée avec de l'eau bouillie, cette liqueur diluée conservée à l'abri de l'air se colore en bleu foncé en quelques minutes, aussi vite que si elle avait été au contact de l'air: cette formation d'oxyde bleu n'est donc autre chose que le renversement de la réaction écrite plus haut qui devient ainsi



Il faut admettre que l'acide chlorhydrique déplace l'acide molybdique de sa combinaison avec le bioxyde en solution très chlorhydrique, et que, au contraire, l'acide molybdique déplace l'acide chlorhydrique en solution diluée.

Ce renversement de la réaction tient vraisemblablement à l'existence d'hydrates différents du composé $\text{Mo O}^2, 4 \text{ H Cl}$ et aussi à l'existence de plusieurs hydrates de l'acide chlorhydrique, tous ces hydrates étant partiellement dissociés en solution.

Le partage de la base (bioxyde de molybdène) entre les deux acides chlorhydrique et molybdique est réglé par la formation d'équilibres entre les hydrates des deux sels qui peuvent prendre naissance: chlorure de molybdène et molybdate de molybdène, et les hydrates des acides chlorhydrique et molybdique libres; en outre, les deux acides molybdique et chlorhydrique sont susceptibles de former une combinaison, la chloridrine de Debray $\text{Mo O}^3, 2 \text{ H Cl}$, et cette chloridrine existe plus ou moins dissociée dans

l'eau. On comprend que l'étude de tels équilibres est des plus complexes, surtout si nous ajoutons que la plupart des composés en présence sont altérables et se transforment facilement les uns dans les autres (transformation du bioxyde en trioxyde et de chacun de ces oxydes en oxyde bleu).

Mais si les conditions des différents équilibres sont actuellement à peu près impossibles à déterminer dans le cas général, on peut préciser les conditions dans lesquelles le déplacement d'un des acides devient total. C'est ainsi que l'on peut obtenir le déplacement total de l'acide chlorhydrique par l'acide molybdique en évaporant plusieurs fois à sec, au contact de l'air, du tétrachlorure de molybdène; le tétrachlorure en s'oxydant donne naissance à de l'acide molybdique. Cet acide molybdique agit sur le tétrachlorure restant, et à cause de la tension de vapeur de l'acide chlorhydrique libre et hydraté, celui-ci se volatilise peu à peu, et l'acide molybdique se combine en même temps au bioxyde pour donner l'oxyde bleu; finalement on obtient de l'oxyde bleu complètement exempt d'acide chlorhydrique.

L'acide sulfurique donne des résultats tout à fait analogues à ceux que nous avons indiqués au sujet de l'acide chlorhydrique. L'oxyde bleu est complètement insoluble dans un acide renfermant environ 340^{gr} de So^4H^2 par litre. Pour 560^{gr} par litre, la liqueur devient jaune; enfin, avec 850^{gr} par litre, elle devient verte. L'oxyde bleu est donc détruit en partie par un acide sulfurique suffisamment concentré; il se forme du sulfate de bioxyde et l'acide molybdique devient libre. Il y a, en somme, partage du bioxyde entre les acides molybdique et sulfurique, le déplacement d'un de ces acides par l'autre pouvant d'ailleurs être total dans certaines conditions.

L'acide azotique agit d'abord comme les autres acides en précipitant l'oxyde bleu, puis, rapidement, il l'oxyde totalement en le transformant en acide molybdique.

L'action des acides sur l'oxyde bleu, que nous venons de développer, explique les différences dans les résultats obtenus lorsqu'on réduit l'acide molybdique en solution chlorhydrique.

Si, en effet, la réduction s'effectue en liqueur assez peu acide pour que le composé bleu puisse exister, le bioxyde formé par réduction se combine à l'acide molybdique non réduit, et la liqueur se colore en bleu; cette réaction s'observe en prenant comme réducteur, soit le molybdène, soit le zinc, soit le courant électrique.

Si, au contraire, l'acide chlorhydrique est en quantité relativement trop considérable pour que le molybdate de bioxyde puisse exister, le bioxyde formé par réduction se combine, non plus à l'acide molybdique, mais à l'acide chlorhydrique pour former le tétrachlorure hydraté, vert ou rouge suivant son état d'hydratation; les mêmes réducteurs, agissant sur des solutions plus ou moins acides, donnent ainsi naissance à des colorations variables.

Nous avons insisté sur ces phénomènes un peu complexes, pour bien préciser les conditions de formation et de destruction de l'oxyde bleu du molybdène; ces considérations recevront une nouvelle application dans l'étude de l'action de l'eau sur le pentachlorure de molybdène.

Action des sels. — En dehors des réactions d'oxydation, l'action d'un sel sur le molybdate de bioxyde donne généralement lieu à une double décomposition; il se forme un molybdate et un sel de bioxyde. Nous donnons ici les réactions observées par l'addition de différents sels à une solution de molybdate de molybdène, sans pouvoir préciser la nature des composés qui prennent naissance, les sels de molybdène étant mal connus :

Le carbonate de soude décolore immédiatement la solution bleue, il se forme une coloration jaune.

Le carbonate d'ammoniaque agit de même, mais donne à chaud un précipité jaune.

Le phosphate de soude décolore la solution.

L'acétate de soude produit une coloration jaune, puis un précipité à l'ébullition.

L'oxalate d'ammoniaque donne une coloration jaune.

L'acétate de plomb produit à froid un précipité d'oxyde bleu qui blanchit lentement.

Le chromate de potassim, le permanganate, le chlorate de potassium décolorent la solution bleue, par oxydation; l'azotate de plomb de même, à chaud.

Le sulfoeyanure de potassium précipite l'oxyde bleu à froid, à chaud il le détruit en donnant une liqueur brune.

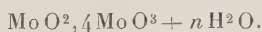
L'hyposulfite de soude n'agit pas à froid, à chaud il produit lentement une coloration jaune, puis un précipité.

Le borax décolore la solution et donne un précipité jaune.

Le sulfhydrate d'ammoniaque produit à froid une coloration rouge foncé et un précipité gélatineux soluble dans un excès.

En résumé, le molybdate bleu de bioxyde de molybdène peut être obtenu pur, à l'état solide, grâce à sa faible solubilité dans l'acide chlorhydrique dilué et à la lenteur de sa dissolution dans l'eau lorsqu'il a été précipité dans des liqueurs froides.

Sa composition, d'après de nombreuses analyses, correspond à celle qu'indique la formule



L'hydrate obtenu à froid a pour formule



Par l'action de la chaleur sur l'oxyde bleu hydraté, on n'obtient pas d'oxyde anhydre correspondant.

Enfin l'étude détaillée de ses propriétés, en particulier les réactions intéressantes qu'il donne avec les acides, en font un véritable sel, un molybdate.

Nous exposerons, à la suite de nos recherches sur

l'oxyde bleu, celles que nous avons effectuées dans le but de déterminer l'action de l'eau sur le pentachlorure de molybdène, parce que cette action intéressante, qui présente plusieurs phases, conduit finalement, lorsqu'elle est combinée à l'action de l'air, à la formation de molybdate d'oxyde de molybdène.

ACTION DE L'EAU SUR LE PENTACHLORURE DE MOLYBDÈNE.

Nous rappellerons d'abord quelques propriétés de la solution obtenue en dissolvant le bioxyde de molybdène dans l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire de la solution de *tétrachlorure* hydraté.

Cette solution est rouge si elle est concentrée, jaune si elle est étendue; lorsqu'elle est très acide elle est verte; l'addition de chlorure de calcium à une solution rouge la transforme en solution verte; d'autre part, une solution verte, étendue jusqu'à ce qu'elle soit redevenue rouge, redevient verte à chaud, puis rouge à froid.

Toutes ces variations de couleur nous font penser que le tétrachlorure de molybdène existe sous deux états d'hydratation différents: un hydrate donne une solution rouge, l'autre une solution verte. Ces hydrates n'ont pas été isolés.

Enfin, lorsqu'on étend d'eau une solution de tétrachlorure de molybdène, elle absorbe l'oxygène de l'air et devient bleue.

Voici maintenant ce qui a été observé dans l'action de l'eau sur le *pentachlorure* de molybdène MoCl_5 , préparé par la combinaison directe du chlore avec le molybdène.

Berzélius ⁽¹⁾ montre que, lorsqu'on laisse tomber dans l'eau un peu de ce *chlorure anhydre*, il se produit un grand dégagement de chaleur, une sorte de bouillonne-

(¹) *Pogg. Ann.*, t. VI, p. 341; 1826.

ment sans qu'il y ait pourtant de dégagement gazeux; la dissolution est accompagnée d'un sifflement. La liqueur obtenue est rouge et, par dilution et oxydation à l'air, devient bleue. Berzélius attribuait au chlorure anhydre la composition MoCl^4 ; c'était pour lui le chlorure anhydre correspondant à celui qui se fait par dissolution du bioxyde dans l'acide chlorhydrique. Blomstrand ⁽¹⁾ confirma cette composition. Mais, plus tard, Debray ⁽²⁾, analysant de nouveau le perchlorure anhydre de molybdène, montra que sa composition est non pas MoCl^4 , mais bien MoCl^5 ; la densité de vapeur venait confirmer cette formule; enfin Liechti et Kempe ⁽³⁾, en 1873, firent de nouveau l'analyse de ce composé, qui est bien le pentachlorure. Liechti et Kempe observèrent, en outre, que la solution du pentachlorure dans l'acide chlorhydrique est verte.

On sait, d'autre part, que la solution dans l'eau du pentachlorure donne, par les alcalis, un précipité de bioxyde et qu'il reste dans la liqueur de l'acide molybdique.

Nous avons complété ces remarques par les suivantes : Lorsque du pentachlorure pur préparé par l'action du chlore sur la fonte de molybdène est projeté dans l'eau, il se produit des fumées acides; la solution est devenue très acide; ainsi, elle donne une vive effervescence par le marbre et, lorsqu'on l'additionne peu à peu d'alcali, elle ne donne pas tout d'abord de précipité, parce qu'elle renferme un acide libre; c'est seulement lorsque celui-ci est saturé qu'il se forme un précipité de bioxyde hydraté. La solution ne renferme pas de chlore libre, car elle ne colore pas le sulfure de carbone après addition d'iodure de potassium.

La solution brune dans l'eau devient verte par addition de chlorure de calcium, ou par élévation de température.

⁽¹⁾ *Journ. für prakt. Ch.*, t. LXXVII, p. 88; 1859, et t. LXXI, p. 449; 1857.

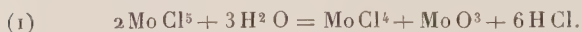
⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 722; 1866.

⁽³⁾ *Liebig's Ann.*, t. CLXIX, p. 344; 1873.

De tout ce qui précède, nous pouvons conclure que *le pentachlorure traité par l'eau* donne une solution qui a toutes les propriétés du *tétrachlorure hydraté*. *La solution renferme du tétrachlorure hydraté*.

Le pentachlorure, en se dissolvant dans l'eau, devrait donner du chlore libre, s'il se transforme en tétrachlorure, mais le chlore libre ayant la propriété de transformer le tétrachlorure en acide molybdique, une partie du tétrachlorure formé est donc oxydé et, en définitive, on a un mélange dissous de tétrachlorure hydraté, d'acide chlorhydrique et d'acide molybdique libres.

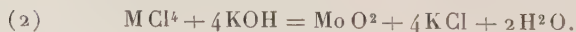
L'équation la plus simple pouvant alors représenter l'action de l'eau sur le pentachlorure est la suivante :



Cette équation est difficile à vérifier; nous avons dit que, lorsqu'on précipite la solution par un alcali, il se forme du bioxyde hydraté, et qu'il reste de l'acide molybdique sous forme de molybdate, mais cette réaction ne prouve pas que l'acide molybdique soit libre, car si le pentachlorure se dissolvait dans l'eau sans altération, sa solution pourrait être considérée comme renfermant un oxyde de composition Mo^2O^5 susceptible d'être dédoublé par les alcalis en $\text{MoO}^2 + \text{MoO}^3$.

Nous avons pensé que seul le titrage des acides libres pouvait nous donner une vérification de l'équation proposée.

A la solution récente de pentachlorure, on ajoute peu à peu une solution titrée de potasse. Cette potasse sature d'abord l'acide chlorhydrique et l'acide molybdique libres, puis agit sur le tétrachlorure suivant l'équation



L'apparition du précipité de bioxyde hydraté indique la fin de la saturation des acides. Il y a une certaine incertitude dans l'observation du commencement de la précipi-

tation, aussi ne donnons-nous les chiffres suivants que comme une vérification imparfaite.

0^{gr}, 100 de MoCl⁵ dissous dans l'eau donnent une solution acide qui exige d'après l'équation (1) 9^{cc}, 5 de la liqueur alcaline employée, pour produire un commencement de précipitation.

Trouvé : 8^{cc}, 3; 8^{cc}, 0; 9^{cc}, 3.

Le poids de pentachlorure était calculé d'après le dosage de molybdène total.

L'action de l'eau sur le pentachlorure ne paraît pas limitée, elle est complète immédiatement, et, même avec de l'eau saturée de gaz chlorhydrique, elle se produit, puisqu'on observe dans ce cas un dégagement de gaz chlorhydrique et la formation de tétrachlorure dissous, vert, à cause de l'excès d'acide.

Ainsi donc, l'action de l'eau sur le *pentachlorure* de molybdène donne naissance à un mélange dissous de *tétrachlorure*, d'*acide molybdique* et d'*acide chlorhydrique*.

Nous donnerons maintenant l'étude de l'altération que subit cette solution du pentachlorure dans l'eau lorsqu'elle est diluée.

Tout d'abord, nous avons remarqué que la solution ne devient bleue qu'au contact de l'air, une solution faite avec de l'eau bouillie et conservée à l'abri de l'air ne devient jamais bleue; elle bleuit, au contraire, dès qu'elle peut prendre de l'oxygène à l'air. Des titrages au permanganate montrent que le rapport de l'oxygène au métal augmente dans une solution qui bleuit : une liqueur diluée obtenue par l'action de l'eau sur le pentachlorure donne :

		Calculé pour Mo ² O ⁵ .
Molybdène.....	70,05	70,58
Oxygène.....	29,94	29,41

La même solution devenue bleue au contact de

l'air donne :

		Calculé pour $\text{MoO}^2, 4\text{MoO}^3$.
Molybdène.....	67,74	68,18
Oxygène.....	32,26	31,81

Il y a donc eu oxydation.

Nous pouvons démontrer que la solution définitivement oxydée n'est autre chose qu'une solution d'oxyde bleu pur.

Si l'on évapore une solution obtenue par l'action du pentachlorure sur l'eau, devenue bleue par dilution et oxydation à l'air, on obtient un résidu bleu tout à fait analogue au molybdate de bioxyde, mais il renferme encore du chlore ; si on le redissout dans l'eau il donne une solution bleu foncé qui, évaporée de nouveau au bain-marie, renferme encore un peu de chlore ; après plusieurs dissolutions et évaporations successives, on arrive à un corps bleu qui ne renferme pas trace de chlore et dont l'analyse donne des résultats voisins de ceux qu'exige la formule $\text{MoO}^2, 4\text{MoO}^3$:

	1.	2.	Calculé.
Molybdène dans l'oxyde supposé anhydre.	67,52	67,35	68,18
»	»	67,63	»

Ces nombres sont trop faibles parce que l'oxyde bleu est lui-même lentement oxydable.

Si maintenant nous nous reportons à ce que nous avons dit en étudiant l'action des acides sur l'oxyde bleu, nous pourrions expliquer le mécanisme de l'altération d'une solution obtenue par l'action du pentachlorure sur l'eau.

Nous avons dit que cette solution, au moment où elle vient d'être faite, renfermait une molécule d'acide molybdique pour une molécule de bioxyde sous forme de tétrachlorure ; elle ne peut donc donner naissance à de l'oxyde bleu, qui renferme quatre molécules d'acide molybdique pour une de bioxyde, qu'en s'oxydant. Par oxydation, une partie du bioxyde qu'elle renferme se transforme en acide

molybdique, et si l'on étend d'eau la liqueur, cet acide molybdique déplace l'acide chlorhydrique, ainsi que nous l'avons montré, lorsque l'acidité est devenue assez faible pour permettre l'existence du molybdate bleu.

Par plusieurs évaporations, la totalité de l'acide chlorhydrique devenu libre disparaît. Une solution concentrée ne devient jamais bleue, parce qu'elle est trop acide.

La transformation de la solution rouge en solution bleue se fait donc en deux phases : 1° oxydation d'une partie du bioxyde qu'elle renferme ; 2° déplacement de l'acide chlorhydrique par l'acide molybdique formé.

En résumé, en étudiant l'action de l'eau sur le pentachlorure de molybdène, nous avons été conduit à conclure que *ce chlorure ne peut pas exister en solution*; il est détruit et transformé en tétrachlorure, acide molybdique et acide chlorhydrique. Nous avons représenté cette action par une équation qui, bien qu'imparfaitement vérifiée, est cependant très probable.

Enfin, nous avons montré que la liqueur obtenue par l'action de l'eau sur le pentachlorure de molybdène se transforme, par *oxydation* à l'air, en *oxyde bleu*, et cette réaction serait une préparation de l'oxyde bleu, si ce composé n'était pas lui-même lentement oxydable.

CHAPITRE V.

SUR LE SESQUIOXYDE DE MOLYBDÈNE.

La composition du sesquioxyde a été établie plutôt par le titrage au permanganate des solutions de ses sels que par analyse directe. C'est qu'en effet l'oxyde lui-même est très difficile à isoler : il constitue, lorsqu'on le prépare par précipitation d'un de ses sels par l'ammoniaque, un précipité extrêmement gélatineux, dont les lavages sont très longs et qui s'oxyde avec une grande rapidité en se

transformant en bioxyde hydraté rouge. Quelques essais que nous avons effectués nous ont montré qu'il était très difficile d'arriver à un hydrate pur et non oxydé. De plus, cet hydrate chauffé dans l'hydrogène ou dans l'acide carbonique perd de l'eau en s'oxydant et se transforme en bioxyde anhydre, ainsi que le montre une analyse de Blomstrand ⁽¹⁾; la quantité de molybdène pour 100 trouvée est trop faible pour qu'on puisse admettre que l'on obtient le sesquioxyde anhydre par déshydratation de son hydrate.

Trouvé ⁽²⁾ : 76,7; calculé pour Mo^2O^3 : 80.

Nous-même en déshydratant progressivement à l'abri de l'air jusqu'au rouge un hydrate de sesquioxyde, nous avons obtenu un oxyde anhydre renfermant seulement 73,5 pour 100 de métal au lieu de 80. Nous croyons donc que le sesquioxyde anhydre ne peut pas être préparé par l'action de la chaleur sur son hydrate, parce qu'il s'oxyde pendant cette déshydratation. Nous avons montré ailleurs que, par voie sèche, en réduisant le bioxyde par l'hydrogène, on n'obtient que du molybdène métallique, et pas de sesquioxyde. On peut donc dire qu'aucun oxyde *anhydre* de composition Mo^2O^3 n'a été isolé.

Nous avons donné au commencement de la première Partie de ce Mémoire le tableau des oxydes de molybdène résultant des travaux antérieurs aux nôtres (p. 3). Nous donnons ici le tableau modifié d'après nos recherches.

On voit qu'il se trouve simplifié, en ce qui concerne les oxydes anhydres particulièrement.

Oxydes anhydres.

Anhydride molybdique..	MoO^3
Bioxyde	MoO^2

⁽¹⁾ *Journ. für prakt. Ch.*, t. LXXI, p. 456; 1857.

⁽²⁾ Résultat calculé d'après le détail des analyses de Blomstrand, en prenant $\text{Mo} = 96$.

Oxydes hydratés.

Acide permolybdique . . .	$\text{Mo}^2\text{O}^7, 5\text{H}^2\text{O}$
Acide molybdique	$\text{MoO}^3, n\text{H}^2\text{O}$
Oxyde bleu	$\text{MoO}^2, 4\text{MoO}^3, 6\text{H}^2\text{O}$
Bioxyde	$\text{MoO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$
Sesquioxyde	$\text{Mo}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$

DEUXIÈME PARTIE.

SULFURES DE MOLYBDÈNE.

Généralités. — Les combinaisons du soufre et du molybdène connues jusqu'ici sont au nombre de trois : le tétrasulfure MoS^4 , le trisulfure MoS^3 , enfin, le bisulfure MoS^2 .

Le *tétrasulfure* a été étudié en dernier lieu par G. Krüss (¹), sa composition paraît bien établie. Le *trisulfure* s'obtient aisément par l'action du sulphydrate d'ammoniaque sur un molybdate, puis précipitation par l'acide chlorhydrique. Le *bisulfure* se forme, en particulier, par l'action de la chaleur sur le trisulfure; il existe dans la nature et constitue la molybdénite. Nos recherches ont porté particulièrement sur le bisulfure de synthèse et le bisulfure naturel et nous ont permis d'isoler un quatrième sulfure, le sesquisulfure de molybdène cristallisé.

CHAPITRE I.

BISULFURE DE MOLYBDÈNE.

Dans le but d'obtenir des quantités assez considérables de bisulfure de molybdène, nous avons examiné les modes de formation de ce composé, afin d'en tirer une méthode de préparation rapide et simple de sulfure pur.

(¹) *Liebig's Ann.*, t. CCXXV, p. 40; 1884.

La formation du bisulfure à partir du trisulfure, par perte de soufre sous l'influence de la chaleur, ne convient pas, car le trisulfure est un précipité difficile à laver et à sécher.

Scheele a obtenu le bisulfure par l'action du soufre ou de l'hydrogène sulfuré sur l'acide molybdique; mais l'acide molybdique pur, exempt de bioxyde, est long à préparer, et, d'autre part, d'après Svanberg et Struve ⁽¹⁾, il est difficile d'obtenir une transformation complète de l'acide molybdique en bisulfure par l'action de l'hydrogène sulfuré gazeux.

Dans leur méthode d'extraction de l'acide molybdique de la molybdénite, Svanberg et Struve obtiennent du bisulfure impur par l'action, au four à vent, du soufre sur le molybdate de potasse impur. Ils purifient le sulfure par l'eau chaude, le carbonate de potasse et l'acide chlorhydrique.

En 1889, de Schulten ⁽²⁾ a obtenu de petites quantités de bisulfure en cristaux microscopiques en fondant du carbonate de soude avec du soufre, et ajoutant ensuite peu à peu de l'anhydride molybdique.

Enfin, en 1895, A. Arctowsky ⁽³⁾ a montré qu'il se forme du bisulfure par l'action de l'hydrogène sulfuré gazeux sur le perchlorure en vapeur. Nous avons constaté que le sulfure ainsi produit renferme une petite quantité de chlore, même après avoir été porté au rouge dans le courant d'hydrogène sulfuré.

Préparation. — Après de nombreux essais, nous nous sommes arrêté aux deux préparations suivantes qui donnent l'une le bisulfure cristallisé, l'autre le bisulfure amorphe.

Bisulfure cristallisé. — On fait un mélange de 150^{gr} de

⁽¹⁾ *Journ. für prakt. Chem.*, t. XLIV, p. 257; 1848.

⁽²⁾ *Bulletin de la Société minéralogique de France*, t. XII, p. 545; 1889.

⁽³⁾ *Zeit. anorg. Ch.*, t. VIII, p. 213.

carbonate de potasse, 310^{gr} de soufre et 200^{gr} de bioxyde de molybdène obtenu par calcination du molybdate d'ammoniaque pur.

Ce mélange est chauffé en creuset au four à gaz Perrot et maintenu une demi-heure à la température maxima que peut produire ce four. Après refroidissement, le culot formé de polysulfure de potassium, de sulfomolybdate de potassium et de bisulfure est repris par l'eau qui laisse le bisulfure cristallisé. Le poids obtenu est de 80^{gr}.

Si l'on substitue au bioxyde de molybdène le molybdate d'ammoniaque, en faisant un mélange de 150^{gr} de carbonate de potassium, 280^{gr} de soufre et 200^{gr} de molybdate d'ammoniaque, le rendement est moins élevé, mais le sulfure est très bien cristallisé; nous avons ainsi obtenu des paillettes de couleur gris bleu, de forme hexagonale, de plusieurs millimètres, rappelant la molybdénite naturelle. L'analyse de ce bisulfure donne :

	I.	II.	Calculé pour MoS ² .
Molybdène pour 100.....	59,96	59,85	60,00
Soufre » 	40,19	»	40,00

Cette préparation donne donc du bisulfure cristallisé, mais elle n'est pas avantageuse, parce qu'une partie du molybdène passe à l'état de sulfomolybdate alcalin.

Bisulfure amorphe. — Pour obtenir facilement le bisulfure amorphe pur, nous opérons de la façon suivante : 50^{gr} de molybdate d'ammoniaque cristallisé, pulvérisé finement, sont mélangés avec 100^{gr} de soufre, le mélange est tassé dans un creuset n° 9 placé avec son couvercle dans un creuset n° 14. L'intervalle entre les deux creusets est rempli de noir de fumée. On chauffe le tout pendant une heure au four Perrot.

Le sulfure ainsi produit renferme encore une très petite quantité d'oxygène, ainsi que le montre son

analyse :

	I.	Calculé pour MoS ² .
Molybdène pour 100...	60,21	60,00
Soufre » ...	37,69	40,00

On le mélange de nouveau avec son poids de soufre, et on le chauffe une seconde fois dans les mêmes conditions. On obtient alors le bisulfure parfaitement pur. L'analyse donne :

	I.	II.	Calculé.
Molybdène pour 100.....	59,70	60,01	60,00
Soufre » 40,53	40,53	»	40,00

Dans cette préparation, la totalité du molybdène est transformée en sulfure gris bleu pulvérulent. Si l'on remplace le molybdate d'ammoniaque par le bioxyde de molybdène, on n'arrive pas à la sulfuration complète.

Propriétés. — Nous avons repris l'étude de quelques propriétés du bisulfure de molybdène.

La densité du bisulfure cristallisé a été trouvée égale à 4,80 à 14°. Les densités déterminées par divers auteurs pour la molybdénite naturelle varient entre 4,4 et 4,9. De Schulten a trouvé, pour la molybdénite qu'il a reproduite artificiellement, 5,06 à 15°. La densité du bisulfure amorphe est 4,88 à 14°.

L'action du chlore, du brome, de l'oxygène est connue depuis longtemps.

Le fluor attaque le bisulfure cristallisé et le bisulfure amorphe, avec incandescence, le premier en chauffant un peu, le second à froid.

Nous avons cherché à sulfurer le bisulfure. Le soufre dissous dans le sulfhydrate d'ammoniaque ou le chlorure de soufre ne se combine pas au bisulfure de molybdène en tube scellé à 200°.

Le soufre fondu ou en vapeur ne transforme pas non plus le bisulfure en persulfure.

Nous avons chauffé sous pression des mélanges de bisulfure de molybdène et de soufre sec, ce dernier étant en excès; les deux substances étaient enfermées dans un tube de verre vert; ce tube placé dans un étui de fer, l'intervalle entre le tube et l'étui était rempli de sable; le tout chauffé sur une grille à gaz jusqu'au rouge, un peu au-dessous du ramollissement du verre. Pendant le refroidissement, on incline doucement le tube pour séparer l'excès de soufre du sulfure. Ce sulfure a l'aspect et les propriétés du bisulfure; nous concluons de cette expérience que le bisulfure chauffé dans la vapeur de soufre sous pression, au rouge, ne se transforme pas en trisulfure et nous ne connaissons aucun moyen de remonter du bisulfure au trisulfure ⁽¹⁾.

Le phosphore est sans action sur le bisulfure de molybdène au point de ramollissement du verre. L'acide chlorhydrique sec n'agit pas au rouge.

Von den Pfordten ⁽²⁾ a montré que le bisulfure de molybdène, chauffé fortement dans un courant d'hydrogène sec, est complètement transformé en métal. Nous avons cherché si, par l'action ménagée de l'hydrogène, il était possible d'obtenir un sous-sulfure avant d'arriver au métal. L'hydrogène commence à agir sur le bisulfure cristallisé un peu avant le rouge. La réduction est encore très lente un peu au-dessous du point de ramollissement du verre. En trente heures, 0^{gr}, 123 de bisulfure ont perdu peu à peu, à cette température ⁽³⁾, 25, 20 pour 100 du poids primitif. Or, le bisulfure, se transformant en sesquisulfure ou en protosulfure, doit perdre 10 pour 100 de son poids dans

(1) Sous pression, au rouge, le soufre agissant sur le trioxyde, le transforme en bisulfure et il ne se forme pas non plus de trisulfure dans cette réaction.

(2) *D. ch. G.*, t. XVII, p. 731; 1885.

(3) Il faut remarquer qu'il est difficile de maintenir très constante, pendant un grand nombre d'heures, une température très élevée sur une grille à gaz.

un cas, 20 pour 100 dans l'autre. Il semble donc que, à la plus basse température à laquelle la réduction par l'hydrogène commence à être sensible, cette action se poursuive peu à peu jusqu'au métal sans s'arrêter à un sous-sulfure. Nous reviendrons plus loin sur cette action de l'hydrogène.

Enfin, nous avons étudié l'action de la chaleur sur le bisulfure de molybdène, et cette action nous a donné des résultats intéressants; elle nous a conduit à isoler le sesquisulfure de molybdène et à la préparation du molybdène fondu à partir de la molybdénite.

Les expériences faites en vue d'étudier l'action de la chaleur sur le bisulfure de molybdène ont porté, soit sur le bisulfure cristallisé, soit sur le bisulfure amorphe. Les poids de matière employée ont varié de 30^{gr} à 60^{gr}.

Au four à vent, alimenté par du charbon de cornue, le bisulfure de molybdène amorphe, fortement chauffé dans un creuset de porcelaine entouré d'une double brasque de charbon, devient brillant et cristallin, mais ne présente pas trace de fusion; de plus, le creuset de porcelaine est fortement attaqué et le sulfure se trouve mélangé d'une assez grande quantité d'impuretés.

Pour effectuer aisément un grand nombre d'expériences, à des températures très élevées, nous avons employé le four électrique de M. Moissan.

La plupart de nos essais ont été faits à l'aide d'un four à tube de charbon chauffé par un arc de 900 ampères et 50 volts. Les temps de chauffe ont varié de deux à quatre minutes.

Pour quelques essais, afin d'éviter le contact du charbon, le sulfure était placé directement dans la cavité d'un petit four électrique chauffé de vingt à quarante minutes avec un arc de 45 ampères et 50 volts.

Lorsque le bisulfure de molybdène a été chauffé jusqu'à fusion, il a perdu une partie de son soufre et l'on obtient des masses à cassure gris métallique, ne rayant pas le verre

et se polissant facilement à la lime, formées par l'enchevêtrement d'un grand nombre d'aiguilles cristallines. On trouve souvent, à l'intérieur, des cavités tapissées d'aiguilles facilement détachables.

La teneur en soufre de ces masses cristallines est très variable, comme le montrent les analyses suivantes :

	I.	II.	III.	IV.
Soufre pour 100.....	29,3	20,24	17,84	22,5

Ces variations tiennent à ce que le sous-sulfure formé est dissociable à une température peu supérieure à la température à laquelle il prend naissance par dissociation du bisulfure lui-même. Les masses fondues doivent être considérées comme formées par des aiguilles de sous-sulfure unies par du molybdène métallique. Nous exposons dans le chapitre suivant comment nous avons pu isoler ce sous-sulfure.

En résumé, les préparations que nous avons décrites permettent de préparer facilement le bisulfure de molybdène amorphe ou cristallisé. *Ce bisulfure ne peut pas être transformé en trisulfure* par l'action de la vapeur de soufre, même sous pression. L'action d'une température élevée lui fait perdre du soufre et le transforme en sous-sulfure.

CHAPITRE II.

SESQUISULFURE DE MOLYBDÈNE CRISTALLISÉ.

Préparation. — Du bisulfure de molybdène cristallisé ou amorphe ⁽¹⁾, aggloméré en petits cylindres, par compression, est chauffé de deux à quatre minutes dans un tube de charbon, au four électrique de M. Moissan, avec un arc de

(1) Ce bisulfure était préparé par les méthodes que nous avons décrites au chapitre précédent.

900 ampères et 50 volts; on peut employer des arcs beaucoup plus faibles, mais alors, la durée de l'expérience doit être augmentée. Le culot fondu, cristallisé, renferme du sesquisulfure et toujours un peu de molybdène métallique. Pour isoler le sous-sulfure, il suffit de traiter le culot obtenu par l'eau régale étendue froide qui dissout le molybdène non combiné; les aiguilles devenues libres se détachent; on les lave et on les sèche à 110° .

Les aiguilles, qui ont souvent plusieurs millimètres de long, sont gris d'acier, un peu plus dures que la molybdénite. Leur densité à 15° est 5,9; elles sont constituées par un sesquisulfure de molybdène Mo^2S^3 , comme le démontrent les analyses suivantes effectuées sur des échantillons provenant de préparations différentes :

	I.	II.	III.	IV.	Calculé pour Mo^2S^3 .
Molybdène pour 100.	66,85	66,33	66,58	66,44	66,66
Soufre » .	32,63	»	32,92	»	32,33

Propriétés. — Le fluor attaque le sesquisulfure de molybdène légèrement chauffé avec incandescence. Le chlore le transforme, avant le rouge, en pentachlorure de molybdène et chlorure de soufre. Le brome l'attaque également, mais à température plus élevée.

L'iode ne donne aucune action au point de fusion du verre.

L'oxygène produit, au-dessous du rouge, une vive incandescence; la chaleur dégagée suffit pour faire fondre l'acide molybdique formé.

A l'air, le sesquisulfure, porté au rouge sur une lame de platine, se recouvre de bioxyde brun violet qui se transforme ensuite en acide molybdique volatil; finalement, il ne reste aucun résidu.

Les oxydants énergiques, tels que le chlorate de potasse, l'azotate de potasse, le bioxyde de plomb, réagissent sur

le sesquisulfure avec un vif dégagement de chaleur et production de lumière.

Le soufre en vapeur, entraîné par un courant d'acide carbonique sur le sesquisulfure porté au rouge, le transforme en bisulfure gris bleu, sans changement de forme cristalline.

Une expérience quantitative nous a donné une augmentation de 10,88 pour 100 du poids du sulfure employé. Théoriquement, le sesquisulfure doit absorber 11,11 pour 100 de son poids de soufre pour se transformer en bisulfure. La transformation est donc totale. C'est la réaction inverse de celle qui a donné naissance au sesquisulfure par dissociation du bisulfure.

Le phosphore ne déplace pas le soufre du sesquisulfure au rouge.

L'eau agit seulement à l'état de vapeur surchauffée; au rouge, il y a formation lente d'hydrogène sulfuré.

L'acide chlorhydrique gazeux ou dissous ne produit aucune attaque de ce sulfure. L'acide sulfurique n'a de même aucune action.

L'acide azotique concentré produit une vive attaque à chaud, avec formation d'acides molybdique et sulfurique. L'eau régale concentrée agit de même. L'eau régale diluée et l'acide azotique dilué n'ont pas d'action à froid. La potasse fondue l'attaque peu à peu.

Nous avons montré plus haut que, par réduction du bisulfure dans l'hydrogène, à la plus basse température possible, on n'obtient que du molybdène, la réduction ne s'arrêtant pas au sesquisulfure. En étudiant la réduction par l'hydrogène du sesquisulfure cristallisé, nous avons constaté qu'elle se produit dans les mêmes conditions que celle du bisulfure : deux nacelles ont été placées à côté l'une de l'autre dans un tube de porcelaine chauffé à la température maxima d'une grille à gaz et traversé par un courant rapide d'hydrogène sec; après cinq heures l'une des nacelles, qui renfermait du bisulfure ($0^{\text{gr}},102$), avait

perdu 15 pour 100 de son poids; l'autre, renfermant du sesquisulfure ($0^{87}, 102$), avait perdu 12 pour 100 de son poids. On voit que les deux sulfures sont réduits sensiblement avec la même rapidité, à une même température.

Il est donc impossible de préparer le sesquisulfure par réduction du bisulfure dans l'hydrogène.

Le sesquisulfure de molybdène, maintenu quelque temps à la haute température de l'arc électrique, se dissocie entièrement en donnant du molybdène métallique fondu.

Au contact du charbon, ce métal forme le carbure défini Mo^2C décrit par M. Moissan (¹). De sorte que si le bisulfure est maintenu assez longtemps à très haute température, il donne directement du molybdène carburé, sans que l'action s'arrête au sesquisulfure.

En résumé : Nous avons obtenu, par l'action d'une température très élevée sur le bisulfure de molybdène, un *sesquisulfure* cristallisé; le nouveau sulfure peut, dans la vapeur de soufre, au rouge, redonner le bisulfure. On sait que le bisulfure peut être obtenu d'autre part en portant le trisulfure à une température inférieure au rouge, par perte de soufre.

Le sesquisulfure se dissocie lui-même à une température voisine de celle où il se forme et donne du molybdène métallique. *Il n'y a pas de sulfure de molybdène stable à très haute température.*

On voit donc que, si l'on part du trisulfure MoS_3 , on peut obtenir, par des dissociations successives, à des températures de plus en plus hautes, d'abord le bisulfure, puis le sesquisulfure, enfin le métal désulfuré.

Le sesquisulfure correspond au sesquioxyde qui est la combinaison la moins oxygénée du molybdène.

(¹) *Comptes rendus*, t. CXX, p. 1320.

CHAPITRE III.

MOLYBDÉNITE. PRÉPARATION DU MOLYBDÈNE FONDU.

Comme application de l'action de la chaleur sur les sulfures de molybdène, nous donnerons les résultats que nous avons obtenus avec le bisulfure naturel ou molybdénite. L'intérêt qui s'attache à la molybdénite vient de ce qu'elle constitue le minéral le plus abondant et le plus pur du molybdène.

Nos expériences ont porté sur un échantillon de molybdénite de Suède. Il se présente en morceaux foliacés à aspect graphitique, de couleur gris bleu. Il renferme, outre le soufre et le molybdène, une petite quantité d'impuretés : fer, silicium, traces de manganèse et de sélénium. Le sélénium y a été découvert de la manière suivante : 20^{gr} de molybdénite sont grillés dans un tube traversé par un courant oxygéné; le soufre et le sélénium sont transformés en anhydrides sulfureux et sélénieux; dans les parties froides du tube, l'anhydride sélénieux est réduit par l'anhydride sulfureux, et il se fait un anneau rouge de sélénium. Si l'on fait passer les gaz dans l'eau, il se produit, en outre, un précipité rouge de sélénium. La composition de cette molybdénite est la suivante :

Molybdène pour 100....	59,5	60,05
Soufre.	39,07	38,80
Fer.....	0,9	0,6
Silicium.....	0,4	»

Action de la chaleur. — Lorsqu'on chauffe la molybdénite dans un tube de charbon, au four électrique de M. Moissan, avec un arc de 350 ampères et 60 volts, il se produit déjà un dégagement de soufre, et les morceaux de molybdénite perdent leur brillant; quelques-uns présentent des traces de fusion; avec un arc de 900 ampères et 50 volts, en deux minutes, il y a fusion de la molybdé-

nite avec dégagement abondant de soufre; les morceaux conservent grossièrement la forme qu'ils avaient avant la chauffe; ils ont une cassure cristalline et renferment des géodes garnies d'aiguilles de sesquisulfure. Dans les mêmes conditions, en chauffant trois minutes, le sesquisulfure lui-même est dissocié, et la décomposition est presque complète; le métal produit renferme encore du soufre. Enfin, en cinq minutes, le métal formé se sature de carbone qui chasse les dernières portions du soufre. La fonte obtenue ne renferme plus ni soufre ni silicium; la quantité relative de fer a un peu augmenté ainsi que le montrent les analyses suivantes :

Molybdène pour 100....	91,3	91,8	»
Fer.....	2,1	2,1	»
Carbone total.....	7,2	6,64	»
Graphite.....	»	»	1,09

Il est donc facile d'obtenir par traitement direct de la molybdénite naturelle au four électrique un métal ne renfermant d'autre impureté qu'un peu de fer. Ce fer, du reste, ne modifie pas beaucoup ses propriétés. M. Moissan ⁽¹⁾ a en effet montré que le molybdène, comme le fer, peut se cémenter au contact du carbone, que la fonte de molybdène peut être affinée superficiellement par contact avec le bioxyde à une température inférieure à son point de fusion; enfin, le métal cimenté peut acquérir une grande dureté par la trempe.

La préparation du molybdène que nous donnons pourra donc être utilisée avec avantage le jour où le molybdène aura quelques applications.

(1) *Comptes rendus*, t. CXX, p. 1320; 1895.

CHAPITRE IV.

MÉTHODE D'ANALYSE DES SULFURES DE MOLYBDÈNE.

Pour doser le soufre et le molybdène dans les sulfures de molybdène, nous avons employé la méthode suivante qui donne des résultats satisfaisants :

Le sulfure est attaqué par l'acide azotique ou par fusion avec l'azotate de potasse et le carbonate de soude. Dans les deux cas, le molybdène est transformé en acide molybdique et le soufre en acide sulfurique. L'acide azotique est détruit par des évaporations avec de l'acide chlorhydrique. On précipite ensuite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum en solution chlorhydrique. L'acide molybdique reste en solution. On élimine ensuite l'excès de chlorure de baryum par le moins possible d'acide sulfurique, puis, après filtration, on additionne la liqueur d'acétate d'ammoniaque en excès et l'on précipite l'acide molybdique par l'acétate de plomb à chaud. L'acétate d'ammoniaque empêche toute précipitation de chlorure et de sulfate de plomb. L'acide sulfurique et l'acide molybdique sont ainsi pesés sous forme de sulfate de baryte et de molybdate de plomb.

Pour doser le molybdène seul dans un sulfure de molybdène, il suffit de l'oxyder par l'acide azotique, d'évaporer à sec la liqueur après que l'attaque est terminée et de calciner l'acide molybdique au-dessous du rouge pour chasser l'acide sulfurique. On pèse l'anhydride molybdique obtenu. Lorsque le sulfure est très facile à oxyder à l'air, on peut encore le transformer en anhydride molybdique par simple grillage à basse température. Le grillage se produit quelquefois avec incandescence, et, dans ce cas, il peut y avoir des pertes par volatilisation d'anhydride molybdique.

L'analyse de la molybdénite naturelle a été faite de la façon suivante :

On attaque la molybdénite par l'azotate de potassium fondu, en évitant d'élever la température, car la réaction devient facilement incandescente.

Après attaque, on dissout dans l'eau, on évapore à sec en présence d'acide chlorhydrique, on reprend par l'eau acidulée, par l'acide chlorhydrique qui laisse très peu de silice (1).

Dans la liqueur, on précipite le fer par l'ammoniaque, puis le soufre par le chlorure de baryum.

Le molybdène est dosé, après attaque par l'azotate de potasse, par précipitation au moyen de l'azotate mercurieux, ou plus simplement par l'acétate de plomb en présence d'acétate d'ammoniaque en excès.

On peut aussi griller la molybdénite dans un courant d'oxygène au rouge vif. L'acide molybdique se sublime dans le tube où s'effectue le grillage, et il reste un résidu de fer et de silice. On dissout l'acide molybdique dans l'ammoniaque. On évapore le molybdate d'ammoniaque à sec, et on le décompose par une légère calcination à une température inférieure au rouge. Le molybdène est ainsi dosé sous forme d'anhydride molybdique.

Les fontes de molybdène exemptes de soufre obtenues par la dissociation de la molybdénite ont été analysées en les brûlant après pulvérisation dans un courant d'oxygène. L'acide carbonique formé était absorbé dans des tubes à potasse pesés, ce qui donnait le carbone total.

L'acide molybdique sublimé était recueilli par l'ammoniaque et transformé en molybdate de plomb. Le fer restait sous forme d'oxyde dans la nacelle où se trouvait la fonte. Le graphite se dose en attaquant la fonte par l'acide azotique; il reste insoluble et on le pèse sur filtre taré.

(1) Cette silice peut retenir un peu d'acide molybdique, et son poids est un peu élevé.

TROISIÈME PARTIE.

IODURES DE MOLYBDÈNE ANHYDRES.

Généralités. — Berzélius ⁽¹⁾ remarqua la solubilité des oxydes hydratés de molybdène dans l'acide iodhydrique; il obtint ainsi des combinaisons en solution de l'acide iodhydrique avec le bioxyde et avec ce qu'il croyait être le protoxyde. Il attribua à ces deux iodures la composition MoI^1 et MoI^2 par analogie, sans analyses. Depuis cette époque, le protoxyde est devenu le sesquioxyle, la seconde formule est donc certainement inexacte. Aucun autre mémoire n'a été publié sur les iodures.

Nous avons tenté d'isoler par voie humide un iodure anhydre, en évaporant une solution rouge de bioxyde dans l'acide iodhydrique, mais tous nos essais nous ont conduit à des échantillons partiellement oxydés; l'iodure qui existe bien dans la solution agit sans doute sur l'eau à la fin de l'évaporation et se transforme en partie en oxyde.

Nous n'avons pas poursuivi nos expériences par voie humide. Par voie sèche nous avons isolé un iodure de composition MoI^2 et montré l'existence d'un periodure anhydre que nous n'avons pas pu obtenir à l'état de complète pureté.

CHAPITRE I.

BIODURE DE MOLYBDÈNE.

L'union directe du molybdène et de l'iode n'est pas possible; le métal, porté dans une atmosphère d'iode à la température produite par un four chauffé au coke, n'est pas altéré.

L'action du gaz iodhydrique sec sur le pentachlorure de molybdène nous a donné un iodure anhydre, le biiodure.

⁽¹⁾ *Poggend. Ann.*, t. VI, p. 331 et 380; 1826.

Préparation. — On commence par préparer au four électrique, par la méthode de M. Moissan (¹), une fonte de molybdène. Ce métal a l'avantage d'être tout à fait exempt d'oxygène, et l'on sait combien est longue et difficile la préparation de quantités un peu considérables de métal pur par réduction complète d'un oxyde dans l'hydrogène.

La fonte de molybdène pulvérisée est transformée en pentachlorure par l'action d'un courant de chlore sec et pur dans un tube de verre chauffé par une grille à gaz. Le chlorure noir se sublime dans la partie froide du tube; lorsque l'attaque du métal est terminée, on chasse le chlore du tube par l'acide carbonique, et l'on fait arriver un courant de gaz iodhydrique sec. Le pentachlorure est déjà attaqué superficiellement à froid, mais la réaction n'est complète qu'au-dessus du point d'ébullition du pentachlorure (270°). On chauffe donc peu à peu jusqu'au rouge sombre. Il se sublime une grande quantité d'iode. Il reste à la place du chlorure un corps infusible et non volatil.

Pour débarrasser ce composé d'une petite quantité d'iode qu'il renferme, on le lave avec du sulfure de carbone sec par décantation jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de coloration du dissolvant. Il faut ensuite maintenir le composé pendant quelques heures à 100°.

Propriétés. — L'iodure ainsi obtenu se présente sous la forme d'une poudre brune présentant de nombreux points brillants. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, inaltérable à l'air. Sa composition est MoI_2 , sa densité 4,3.

L'iodure de molybdène MoI_2 peut être chauffé dans des tubes vides d'air au point de fusion du verre sans subir de décomposition. Lorsque le vide est incomplet, il se produit un léger sublimé d'iode dû à l'action d'un peu d'air.

L'iodure est, en effet, très oxydable à l'air à partir de

(¹) *Comptes rendus*, t. CXX, p. 1320; 1895.

250°. Il se transforme, à cette température, en oxydes de molybdène et l'iode est volatilisé. L'oxydation se fait avec incandescence lorsque l'iodure est chauffé brusquement sur une lame de platine.

L'action de l'hydrogène qui donne du métal pulvérulent et de l'acide iodhydrique commence à 500°; elle est très rapide au rouge naissant.

Le chlore réagit au-dessous de 240° et transforme l'iodure en pentachlorure et chlorure d'iode. Le brome donne une réaction analogue.

Dans l'oxygène, il se produit une vive incandescence à 350°; l'iode se volatilise rapidement et l'acide molybdique est fondu, cristallisé et en partie volatilisé.

Le soufre transforme l'iodure en un composé qui, grillé à l'air, donne un dégagement de gaz sulfureux.

L'azote n'agit pas au rouge.

Les composés hydrogénés des métalloïdes donnent des décompositions intéressantes.

L'eau froide, laissée plusieurs jours en contact avec un peu d'iodure, donne un louche par l'azotate d'argent. L'eau à 100°, après quelques minutes de contact, précipite nettement par ce réactif.

Enfin, si l'on chauffe l'iodure MoI_2 dans la vapeur d'eau surchauffée, il se dégage beaucoup d'acide iodhydrique et de l'hydrogène; à haute température, il ne se forme donc pas l'oxyde correspondant à l'iodure MoI_2 . L'oxyde produit dans la vapeur d'eau, surchauffé, paraît, en effet, renfermer de l'oxyde bleu.

L'hydrogène sulfuré gazeux donne un sulfure. Les acides sulfurique, azotique attaquent le biiodure très lentement à froid; à chaud, ils produisent un départ d'iode et il reste un composé rouge qui, à plus haute température, se convertit en acide molybdique blanc.

La potasse en solution agit de même lentement à froid.

Analyse. — Pour faire l'analyse de cet iodure, on en

brûle un poids connu dans un courant d'air. L'iode se dégage et est absorbé par une solution d'acide sulfureux d'où on le précipite à l'état d'iodure d'argent. L'acide molybdique produit dans l'oxydation du métal est recueilli au moyen de l'ammoniaque diluée puis précipité par l'acétate de plomb à l'ébullition en solution acétique.

Pour doser le molybdène seul, on peut encore attaquer l'iodure à basse température par l'azotate de potasse fondu. L'iode se dégage et le métal se transforme en molybdate.

Nous avons trouvé les nombres suivants :

				Calculé pour MoI^2 .
Molybdène....	27,1	27,5		27,4
Iode.....	72,8	72,9	72,9	72,6

Cet iodure était exempt de chlore. Dans une analyse, l'iodure d'argent obtenu, pesant 0^{gr},0605, transformé en chlorure, a donné 0^{gr},0371. Le nombre calculé est 0^{gr},0369; l'iodure d'argent ne contenait donc pas de chlorure.

En résumé : L'*iodure de molybdène* MoI^2 peut se préparer par l'action de l'*acide iodhydrique gazeux* sur le *chlorure de molybdène* MoCl^5 . C'est un composé qui, par sa stabilité, rappelle le bichlorure jaune MoCl^2 .

CHAPITRE II.

PERIODURE DE MOLYBDÈNE.

Pour préparer un iodure renfermant plus d'iode que le biiodure, nous avons cherché à employer la même action du gaz iodhydrique sec sur le pentachlorure, mais en opérant à basse température.

Dans un courant de gaz iodhydrique sec, le pentachlorure solide donne l'iodure MoI^2 même avant 250°; mais, si

l'on reste au-dessous du point d'ébullition de ce pentachlorure, l'action n'est pas complète. Pour opérer à plus basse température, nous avons fait agir le gaz iodhydrique sec sur le pentachlorure dissous dans le sulfure de carbone. Le pentachlorure est peu soluble dans ce dissolvant; l'acide iodhydrique gazeux y est très soluble. L'action des deux composés dissous se fait avec effervescence; il se forme un précipité noir brillant déliquescent, soluble dans l'eau en rouge; il se dégage de l'acide chlorhydrique, mais l'analyse montre que le déplacement de cet acide est incomplet; il reste toujours beaucoup de chlore; de plus, il est très difficile d'éviter complètement l'action de l'humidité qui est absorbée énergiquement par le pentachlorure, par le gaz iodhydrique et même par le sulfure de carbone; le composé obtenu renfermait toujours de 15 à 20 pour 100 de chlore et 4 à 5 pour 100 d'oxygène.

Nous avons alors tenté de préparer un periodure de molybdène par l'action du gaz iodhydrique sec liquéfié sur du pentachlorure en tube scellé. Du pentachlorure était introduit dans un tube de cristal étroit et à parois très épaisses et rempli d'acide carbonique. On y faisait arriver du gaz iodhydrique séché et l'on refroidissait la partie inférieure avec un mélange d'acide carbonique solide et d'acétone; après avoir liquéfié et même solidifié un certain volume de gaz, on fermait le tube à la lampe puis on le laissait lentement revenir à la température ordinaire, et on le portait ensuite pendant plusieurs heures au-dessous de 100°. Le tube était ensuite ouvert, après l'avoir refroidi énergiquement, et le composé solide obtenu, analysé après avoir été débarrassé de l'iode libre à 50° dans le vide.

Nous n'avons jamais pu empêcher toute altération du pentachlorure en l'introduisant dans le tube très étroit où se faisait la réaction.

D'autre part, à cause également du faible diamètre du

tube, le pentachlorure se rassemble facilement en une masse qui n'est plus pénétrée par le gaz liquéfié; nous avons donc eu souvent une action incomplète et l'analyse indique toujours la présence d'un peu de chlore. Voici quelques résultats (1) :

						Calculé pour MoI ⁴ .
Molybdène pour 100..	14,63	16,28	15,6	14,21	14,02	15
Iode	»	80,95		78,7	80,9	84
Chlore	»	2,34		3,22	0,99	

Cet iodure est un corps noir cristallin peu soluble dans l'eau, altérable à l'air lentement, perdant déjà de l'iode vers 100° en donnant l'iodure MoI².

En résumé, en faisant réagir à basse température, et sous pression le gaz iodhydrique sec liquéfié, on obtient un *periodure de molybdène* anhydre qui paraît être le tétraiodure MoI⁴. Il est à peu près impossible d'obtenir ce corps complètement exempt de chlore et d'oxygène.

CONCLUSIONS.

Nous résumerons les résultats exposés dans ce mémoire de la façon suivante :

1. *Oxydes*. — Cherchant à introduire un peu de clarté et de simplicité dans la chimie des oxydes du molybdène, nous avons examiné ceux d'entre eux dont la composition paraissait incertaine.

Nous avons tout d'abord établi que, dans la réduction méthodique de l'anhydride molybdique par l'hydrogène, il ne se forme d'une part aucun oxyde intermédiaire entre les oxydes MoO³ et MoO², d'autre part aucun composé de formule Mo²O³.

(1) Analyses effectuées par la méthode décrite au sujet du biiodure.

Cette réduction ne donnant, en dehors de l'anhydride molybdique, qu'un seul oxyde anhydre, le bioxyde, nous avons effectué l'oxydation inverse, du molybdène par la vapeur d'eau. Cette oxydation a donné naissance aux mêmes oxydes anhydres. Des mélanges d'hydrogène et de vapeur d'eau, agissant soit sur le métal soit sur ses oxydes, donnent lieu à des phénomènes soit d'oxydation, soit de réduction, soit d'équilibre que nous avons précisés.

Nous avons ensuite examiné les préparations indiquées pour obtenir des oxydes anhydres autres que MoO^2 et MoO^3 .

1° Par voie sèche : l'action de l'anhydride molybdique sur le molybdate d'ammoniaque, qui, suivant Berlin, donne un oxyde $\text{MoO}^2, 2\text{MoO}^3$ et, suivant Muthmann, un oxyde $3\text{MoO}^2, 2\text{MoO}^3$ ne donne, d'après nos expériences, que du bioxyde MoO^2 .

L'électrolyse de l'anhydride molybdique qui produisait, suivant Buff, un oxyde $\text{MoO}^2, 2\text{MoO}^3$ ne nous a fourni également que du bioxyde MoO^2 cristallisé.

2° Par voie humide, l'étude détaillée de l'oxyde bleu nous a conduit à lui attribuer la formule



Elle nous a fait connaître un certain nombre de faits nouveaux intéressants relatifs à ce molybdate de molybdène, en particulier les réactions qu'il donne avec les acides. Les acides chlorhydrique ou sulfurique peuvent déplacer, en effet, l'acide molybdique du molybdate de bioxyde, et il se produit soit des partages du bioxyde entre les deux acides, soit des déplacements complets, dans des conditions que nous avons déterminées.

Nous avons, d'autre part, montré que la déshydratation de l'oxyde bleu ne donne naissance à aucun oxyde anhydre nouveau. L'étude de l'action curieuse de l'eau sur le pentachlorure a montré que cette action, qui se

produit en plusieurs phases, tend vers la production finale de l'*oxyde bleu*.

La *déshydratation du sesquioxyde hydraté* donne non du sesquioxyde anhydre, mais du *bioxyde anhydre*.

Notre conclusion, relativement aux oxydes, est donc la suivante :

Le molybdène possède deux oxydes à fonction acide, deux oxydes à fonction basique, un oxyde salin, ces cinq oxydes étant hydratés. Deux seulement de ces cinq oxydes peuvent être obtenus à l'état anhydre : le trioxyde et le bioxyde. Ainsi se trouve simplifiée cette chimie des oxydes de molybdène qui présentait, au début de ce travail, une complexité anormale.

2. *Sulfures*. — Il n'y avait pas pour les sulfures la même incertitude que pour les oxydes. Ces sulfures étaient au nombre de trois : le tétrasulfure MoS_4 , le trisulfure MoS_3 , le bisulfure MoS_2 .

Nous avons donné deux préparations du *bisulfure* qui était jusqu'ici difficile à obtenir pur en notable quantité ; l'une de ces préparations le donne sous forme *cristallisée*, l'autre le produit *amorphe*. L'action d'une température très élevée sur le bisulfure nous a permis de préparer un *nouveau sulfure cristallisé* : le *sesquisulfure* dont nous avons fait connaître les propriétés. Ce sesquisulfure perd lui-même du soufre pour se transformer en métal, lorsqu'il est soumis à la température de l'arc électrique dans un tube de charbon.

Comme application de cette réaction, nous avons indiqué une préparation, susceptible de devenir pratiquement intéressante, du *molybdène métallique fondu*. Elle consiste à soumettre à la température du four électrique de M. Moissan la molybdénite ou bisulfure naturel.

Très rapidement, ce minéral est *entièrement désulfuré* et donne un métal ne renfermant d'autre impureté qu'un peu de fer.

3. *Iodures*. — La voie humide ne nous ayant pas donné de combinaison d'iode et de molybdène bien définie, nous avons employé la voie sèche.

Un certain nombre d'essais nous permettent d'affirmer l'existence d'un periodure anhydre qui n'a pas pu être isolé parfaitement pur et qui est vraisemblablement le *tétraiodure*.

D'autre part, un *biiodure* bien défini a été obtenu par l'action de l'acide molybdique gazeux sur le pentachlorure de molybdène. Nous en avons donné la préparation et les propriétés.

Aucun iodure anhydre n'était connu jusqu'ici.

Tel est l'ensemble des résultats que nous avons obtenus dans nos recherches sur le molybdène.

Il reste encore beaucoup de points à étudier concernant les iodures, les sulfures et surtout les oxydes de ce métal; mais nous croyons avoir réussi à lever l'incertitude qui existait sur le nombre et la composition de ces importantes combinaisons, et c'était là le but que nous nous étions proposé.

Vu et approuvé :

Paris, le 21 octobre 1900.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 21 octobre 1900.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Deuxième principe de la Thermodynamique (Carnot-Clausius) et ses conséquences. Détermination de la chaleur spécifique du molybdène pur fondu.

Vu et approuvé :

Paris, le 21 octobre 1900.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 21 octobre 1900.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
PREMIÈRE THÈSE. <i>Recherches sur les oxydes, les sulfures et les iodures de molybdène.</i> — INTRODUCTION.....	1
PREMIÈRE PARTIE.	
Oxydes de molybdène. Généralités.....	2
CHAPITRE I. — Réduction de l'anhydride molybdique par l'hydrogène.....	4
Action de la vapeur d'eau et de mélanges d'hydrogène et de vapeur d'eau sur le molybdène et ses oxydes.....	11
CHAPITRE II. — Action de l'anhydride molybdique sur le molybdate d'ammoniaque.....	17
CHAPITRE III. — Électrolyse de l'anhydride molybdique fondu....	19
CHAPITRE IV. — Molybdate de bioxyde de molybdène ou oxyde bleu.....	22
Action de l'eau sur le pentachlorure de molybdène.....	44
CHAPITRE V. — Sesquioxyde de molybdène.....	49
DEUXIÈME PARTIE.	
Sulfures de molybdènes. Généralités.....	51
CHAPITRE I. — Bisulfure de molybdène.....	57
CHAPITRE II. — Sesquisulfure de molybdène cristallisé.....	57
CHAPITRE III. — Molybdénite. Préparation du molybdène fondu..	61
CHAPITRE IV. — Méthodes d'analyse des sulfures de molybdène...	63
TROISIÈME PARTIE.	
Iodures de molybdène anhydres. Généralités.....	65
CHAPITRE I. — Biiodure de molybdène.....	65
CHAPITRE II. — Periodure de molybdène.....	68
Conclusions.....	70

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
29480 Quai des Grands-Augustins, 55.
